

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

**Investigación del análisis de algunas características del agua
por la técnica de membranas filtrantes**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Alberto Urtiaga de Vivar Frontelo

DIRECTOR:

José Catalán Lafuente

Madrid, 2015



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5322347851

T1

543

VRT

INVESTIGACION DEL ANALISIS DE ALGUNAS CARACTERISTICAS
DEL AGUA POR LA TECNICA DE MEMBRANAS FILTRANTES

Memoria que para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas
ha realizado Alberto Urtiaga de Vivar Frontelo

Madrid, 14 de Junio de 1.977

I N D I C E

=====

	Pág.
I INTRODUCCION	1
I.1.) Introducción Histórica.	1
I.2.) Membranas Filtrantes Aplicadas al Estudio de las Aguas.	3
I.3.) Objeto y Plan del Trabajo.	6
II PARTE TEORICA	12
II.1.) Filtración.	12
II.1.1.) Generalidades.	12
II.1.2.) Filtración en Profundidad.	12
II.1.3.) Filtración en Superficie.	14
II.1.4.) Colmatación.	15
II.2.) Sólidos en Suspensión.	18
II.3.) Contaje y Medida de Partículas.	21
II.4.) Demanda Química de Oxígeno.	26
II.5.) Demanda Bioquímica de Oxígeno.	28
II.6.) Decantador Dinámico.	32
II.6.1.) Aguas Residuales con Sólidos en Suspensión	32
II.6.2.) Límites de la Ley de Stokes en esta Aplicación.	34
III PARTE EXPERIMENTAL	36
III.1.) Investigación Previa para Determinar el Comportamiento de las Membranas Filtrantes.	36
III.1.1.) Descripción de las Membranas Filtrantes.	36
III.1.2.) Elección de la Membrana Filtrante.	37
III.1.3.) Elección del Volúmen Mínimo Filtrado.	42
III.1.4.) Elección del Soporte de Filtra ción.	50

	Pág.
III.1.5.) Uso de la Filtración Previa.	55
III.1.6.) Capacidad de Retención.	57
III.1.7.) Incineración de la Membrana.	60
III.1.8.) Peso de las Membranas.	60
III.1.9.) Filtros Apareados.	64
III.1.10) Ensayos Previos Frente a los Reactivos Utilizados	65
III.1.10.a) Determinación de la Oxi- dabilidad Química del Extractable	65
III.1.10.b) Determinación de la Oxi- dabilidad Química de la Membrana.	65
III.1.10.c) Determinación de la De- manda Bioquímica de Oxí- geno de la Membrana.	68
III.2.) Sólidos en Suspensión.	70
III.2.1.) Estudio Teórico de Errores del Método.	71
III.2.2.) Experiencias en Laboratorio.	86
III.2.3.) Reproducibilidad del Método.	98
III.3.) Medida y Recuento de Partículas.	100
III.3.1.) Descripción del Método.	103
III.3.2.) Recuento.	107
III.3.3.) Medida de Partículas.	108
III.3.4.) Descripción de un Caso Práctico.	110
III.4.) Demanda Química de Oxígeno.	114
III.4.1.) Experiencias en Laboratorio.	114
III.4.2.) Reproducibilidad.	122
III.5.) Demanda Bioquímica de Oxígeno.	123
III.5.1.) Experiencias en Laboratorio.	123
III.5.2.) Reproducibilidad.	128

	Pág.
III.6.) Decantador Dinámico.	129
III.7.) Tratamiento Matemático.	135
III.7.1.) Aplicación Estadística a las Series de Valores de Muestras de Distinta Naturaleza.	135
III.7.2.) Aplicación Estadística a las Series de Valores de la Misma Muestra.	139
III.7.3.) Discusión de los Resultados Obteni <u>d</u> dos en los Apartados III.7.1. y III.7.2.	142
III.7.3.1.) Sólidos en Suspensión.	142
III.7.3.2.) Demanda Química de Oxí <u>g</u> geno.	142
III.7.3.3.) Demanda Bioquímica de Oxígeno.	143
III.7.4.) Aplicación Estadística a los Erro <u>r</u> res de los Resultados Experimenta <u>l</u> es.	144
III.7.4.1.) Sólidos en Suspensión.	144
III.7.4.2.) Demanda Química de Oxí <u>g</u> geno.	155
III.7.4.3.) Demanda Bioquímica de Oxígeno.	155
III.7.5.) Aplicación Estadística de Probabi <u>l</u> idades.	160
III.7.5.1.) A los Resultados Expe <u>r</u> rimentales de Sólidos en Suspensión.	160
III.7.5.2.) Según la Teoría de Laplace.	161
III.7.6.) Decantador.	162
III.7.7.) Aplicación Analítica al Estudio de Sólidos en Suspensión.	163
III.7.8.) Conclusiones a los Tratamientos Matemáticos.	166

	Pág.
IV CONCLUSIONES	169
V BIBLIOGRAFIA	171

INDICE DE:

Figuras:

(1 y 2)	177
---------	-----

Fotografías:

(1 ^a a la 6 ^a)	178
---------------------------------------	-----

Gráficas:

Gráfica 1 ^a	49
" 2 ^a	83
" 3 ^a	154

Tablas:

Tabla I	23
" II	40
" III	41
" IV	44
" V	46
" VI	54
" VII	56
" VIII	58
" IX	59
" X	81
" XI	82
" XII	94
" XIII	99
" XIV	112
" XV	117
" XVI	122
" XVII	125

	Pág.
Tabla XVIII	128
" XIX	129
" XX	138
" XXI	141
" XXII	146
" XXIII	151
" XXIV	155
" XXV	158
" XXVI	162

Tratamiento de datos por ordenador:

Anexo 1	179
Anexo 2	188
Anexo 3	195

I INTRODUCCION

I.1.) Introducción histórica

Se encuentran referencias bibliográficas de las membranas filtrantes desde primeros de siglo e inclusive desde finales del siglo pasado.

La fabricación a escala industrial de las membranas filtrantes, según la bibliografía encontrada, comenzó en 1.927.

No obstante, hemos encontrado estudios teóricos anteriores a esta fecha, el primero de los cuales se remonta a 1.872, año en que M. Guerout (30) publica su trabajo "Sur les dimensions des intervalles poreux des Membranes", en la revista de la Academie des Sciences, en la que enuncia la posibilidad de instrumentar filtros con tamaño de poros determinados.

Posteriormente en la American Chemical Society de 1.907 aparece el trabajo de Bigelow sobre "The permeabilities of collodion, gold beaters skin, parchment paper and porcelane membranes", el cual estudia diversos materiales que pueden ser base para la fabricación de filtros.

En 1.908, el alemán Bechhold (10) publica en Z.F. Phys. Chem. su trabajo "Durchlassigkeit von ultrafeinfiltern", siendo éste quizás el primer trabajo científico que aborda el problema de la retención de partículas finísimas por un filtro.

Posteriormente en 1.915 y continuando los trabajos que se venían realizando en membranas de colodión, el Dr. Brown (12) publica en Biochem. J. "On the preparation of collodion membranes of differential permeability".

Es Duclaux (18 a 23) del que más referencias hemos encontrado en estos años, primeros balbuceos de la investigación

sobre estructuras de membranas de colodión. Este autor después de haber encontrado un tipo de membrana con porosidad ya definida, se interesó principalmente por su aplicación industrial, paso muy importante en todo proceso de invención o desarrollo, al encontrar su utilización por el hombre a fin de mejorar su nivel de vida.

Así en 1.914 presenta un procedimiento (18) para la purificación de la nitro-celulosa con aplicación en la fabricación de membranas con tamaño de poro uniforme.

En 1.920 presenta un procedimiento (19) para tratar los ésteres de celulosa que supone una ampliación de las experiencias obtenidas con el procedimiento anterior, con la posibilidad de obtener membranas de diversas calidades para diferentes usos.

En 1.921 registra dos patentes (20 y 21), una (20) aplicando las membranas filtrantes a la filtración industrial, en la que por primera vez encontramos la nomenclatura moderna de las membranas, denominándolas ya ultrafiltros y la otra (21) aplicándolas como procedimiento en el tratamiento de aguas en la industria textil.

En 1.923, registra la patente (22) referente a un procedimiento de clarificación y estabilización de bebidas y otros líquidos, ya sean fermentables o no, aplicando los ultrafiltros.

Había logrado fabricar filtros con una porosidad de 0.8 a 1 micras, que eran capaces de retener hasta las levaduras.

Como es lógico, el tamaño de los poros fue la principal preocupación desde el principio de los Investigadores en este campo, siendo el primer trabajo que apareció sobre este tema en 1.926 en el American J. Gen Physiol, publicado por Hitchcock (34) sobre el tamaño de los poros en membranas de colodión.

3.-

Posteriormente encontramos en el American J. Gen Physiol. de 1.930 el trabajo de Krüger (46) sobre la preparación de ultrafiltros de tamaño de poro controlado y las medidas de los tamaños de estos poros. Después encontramos como más importante en 1.954 la referencia de Honold (36) en la revista americana Science, sobre aplicaciones y métodos para la determinación y distribución del tamaño de poros en los filtros-membranas.

I.2.) Membranas filtrantes aplicadas al estudio de las aguas

Por lo que se refiere a la aplicación de las membranas filtrantes en el estudio de aguas, encontramos referencias desde antiguo, por ejemplo, la ya nombrada de Duclaux (21) con su patente de 1.921.

En 1.925 publica el alemán Eckerlin (23) un trabajo titulado "Uber des Arbeiten mit membranfilter", y el mismo año el americano Ederer (24) publica en el American Proc. Soc. Exper. Biol. "The effect of active substances on the diffussion of water through membranes".

En 1.932 el ruso Borsof (9) publica en Ztschr. F. Microbiol. un trabajo de aplicación en el estudio biológico del agua y el mismo año el alemán Hoffman (35) escribe en Angew Chemie sobre aplicaciones de las membranas filtrantes para la filtración del agua potable, y el también alemán Sierp (52) en el mismo año publica un trabajo semejante.

Estos tres autores detectan con membranas de colodión diversas especies biológicas en aguas estancadas, y trabajan con cultivos de laboratorio que filtran por las mismas membranas.

A partir de entonces son muchos los autores que rea

lizan trabajos sobre estas aplicaciones, si bien es de destacar, que referido al trabajo que nos ocupa, es decir, aplicaciones de las membranas filtrantes a algunas características químicas del agua, hasta 1.959 no encontramos el trabajo de Weatherford (55) y Larson (55) en Analytical Chemistry sobre "Separation of Suspended solid samples for radioactivity counting".

Estos autores analizan la posibilidad de retener con membranas filtrantes, sólidos en suspensión presentes en las aguas, los cuales pueden ser estudiados en el laboratorio. Esta técnica la desarrollaron para el estudio de la radiactividad del agua, estudio que se realizaba con mayor facilidad y rapidez que en los métodos existentes hasta entonces, los cuales consistían en filtrar sobre papel de filtro, con las consiguientes pérdidas de las partículas más pequeñas, o bien de evaporar a sequedad sobre cápsulas de platino, que para los efectos de los estudios en cuestión, presentan la desventaja de medir tanto la radiactividad de los sólidos en suspensión como la de los disueltos.

Las investigaciones anteriores supusieron un primer avance para estudiar la radiactividad que tiene el agua en disolución y la de los sólidos en suspensión que se encuentran en la misma.

La última referencia sobre la determinación de residuo seco y de materia en suspensión, la encontramos en el trabajo de 1.976 de Carter (15) y otros, titulado "Micromethods for the determination of nonfilterable and filterable residues" que compara diversos tipos de filtros y de marcas, proponiendo determinados tipos de aparatos para hacer el ensayo, y en general estudiando la estabilidad y comparación de su método de filtración por membrana con los Standard Methods.

Entre otras conclusiones de estos autores están:

- Los resultados con filtro de membrana son ligeramente mejores que con los filtros de fibra de vidrio.
- La precisión de esta técnica de membrana es de 3 mg/l para muestras de residuo no filtrable que esté por debajo de los 50 mg/l. y la precisión para las muestras de más de 50 mg/l. es de 9 mg/l. El coeficiente medio de variación de todas las muestras adquiere un valor en este caso de un 4%.

Destacamos el hecho de que no hemos encontrado ningún trabajo sobre aplicación y estudio de la membrana filtrante en las técnicas de oxidabilidad al permanganato, Demanda Química de Oxígeno, Demanda Bioquímica de Oxígeno, ni contaje y medida de partículas suspendidas en agua.

Sobre esta última técnica de contaje de partículas existen diversos métodos para aplicación en aceites, fluidos hidráulicos y combustibles, alcanzando un límite inferior de 5 micras, que se encuentran reflejados en diversas normas como:

- AFNOR E 48-651 (1);
- LA FED. TEST. MET. STD. 3:009-T
- ARP 743 (5);
- ARP 598A (4);
- ARP 598 (4).

Trabajos recientes que aplican las membranas filtrantes en el análisis de las aguas con los ensayos normalizados en la norma D1888/74 (7) ASTM de materia en suspensión y disuelta.

Para otros líquidos no acuosos, concretamente fluidos hidráulicos, combustibles y aceites, la industria aeroespacial,

al necesitar métodos seguros y sensibles para medir los contaminantes en suspensión en dichos fluidos, también está utilizando las membranas filtrantes en ensayos por gravimetría, como por ejemplo las normas:

- ARP 785 (6);
- ASTM D2276 (8);
- IP 216 (39);
- INTA 150483A (por filtración in situ) (37);
- INTA 150511 (por filtración en laboratorio) (38).

La industria farmacéutica se ha preocupado asimismo de estos problemas y concretamente el análisis de partículas en soluciones destinadas a ser inyectadas por vía parenteral ha sido objeto de normalización en la USP 19 (United States Pharmacopeia) (53).

Todas las normas anteriores enunciadas tienen un límite de detección mínimo de 5 μ m.

En particular el análisis de la materia en suspensión en agua de mar, se efectúa frecuentemente recogiendo el material sobre filtro que tenga un diámetro de poro de 0,45 a 3 micras (Joyner, 1964 (43); Riley, 1965 (49)). Recientemente las membranas filtrantes se han aplicado a estudiar la composición de sólidos en suspensión en agua de mar, llegando a determinar elementos traza.

I.3.) Objeto y plan del trabajo

Si se observa el avance y desarrollo que en todos los órdenes está sufriendo la investigación científica en general, y el análisis químico en particular, se puede comprobar que és

te está basado en utilizar cada vez menos los métodos tradicionales de vía seca o húmeda, desarrollándose cada vez más las técnicas instrumentales cuyos métodos nos proporcionan más seguridad y uniformidad en los resultados así como mayor reproducibilidad en los ensayos.

De entre éstos, las membranas filtrantes, dentro de las operaciones analíticas, son ya consideradas como verdaderos instrumentos, imprescindibles en muchos casos, ya que permiten una filtración controlada y perfectamente reproducible. En los últimos 10 ó 15 años están teniendo una gran aplicabilidad y han servido como instrumento muy útil para mejorar y perfeccionar determinadas técnicas de análisis.

Por esto, es muy interesante profundizar en el conocimiento de la mecánica de su utilización, así como en las respuestas que las membranas filtrantes ofrecen si las utilizamos para realizar determinadas técnicas en el estudio de las aguas, viendo las posibilidades que de dichas membranas se pueden extraer, a fin de aplicar este conocimiento a casos prácticos, entre ellos a la determinación de los índices de contaminación.

En lo que se refiere a la aplicación de las membranas filtrantes a la investigación de algunas características biológicas del agua, es desde antiguo investigada por los científicos, en las que han visto un instrumento de gran utilidad, como por ejemplo estudios de plancton y microbiológicos.

En relación con los contaminantes orgánicos e inorgánicos presentes en las aguas, pueden estar los mismos en solución o en suspensión, y cuando se determina un índice de contaminación en un agua bruta, sin filtrar, nunca sabemos si la carga contaminante es aportada por la materia en suspensión o la disuelta.

Esta diferenciación, en algunas ocasiones, no tiene gran importancia, ya que solo interesa la carga total, pero en otros es de gran interés y de una importancia económica muy grande, el diferenciar la carga contaminante aportada por cada una de ellas, materia en suspensión o disuelta respectivamente.

Por otra parte, el realizar la filtración con filtros corrientes no da una seguridad de reproducibilidad, debido entre otros factores a la heterogeneidad del tamaño de poro.

Por medio de la filtración con membrana, de tamaño de poro controlado, podemos realizar el estudio del comportamiento del agua, ante determinados índices de polución, independientemente de su materia en suspensión, ya que podemos separar uno de otro de forma absoluta, es decir al cien por cien, a partir de un tamaño determinado de las partículas en suspensión.

Ahora bien, enunciado así nuestro propósito, parece que es simple de resolver, cuando la realidad no es así, primero, por la multiplicidad y variedad de tipos de aguas residuales, tantos como sustancias factibles de ser posibles contaminantes, y segundo, porque muchas veces es muy difícil establecer una frontera entre sustancias disueltas o suspendidas, debido a que los equilibrios fisicoquímicos que regulan el paso de suspensión a disolución evolucionan a cada instante. La materia en suspensión, por otra parte, puede ser orgánica o inorgánica, o bien mixta. Dentro de la orgánica, pueden ser sustancias fácilmente biodegradables, ya sean en suspensión o disueltas y por lo tanto, la carga contaminante aportará una u otra. De aquí que cuando haya que hacer un análisis de un agua, habrá que estudiar previamente para qué se quiere el agua, y entonces decidir si se realiza el mismo con la muestra sin filtrar o filtrada, e incluso hacer el análisis de los sólidos en suspensión.

Vemos por ejemplo, el caso de un vertido a un río en el que la carga contaminante la aportan principalmente los sólidos en suspensión. En este caso, es muy interesante determinar cuál es la carga de la materia en suspensión y de la disuelta. Si ésta, la disuelta, es de una magnitud tal que no es previsible que cause transtornos en la vida acuática del cauce receptor, al ir a proyectar la instalación correctora o planta de tratamiento, con un simple estanque de decantación, o de floculación en el peor de los casos, tendremos resuelto el problema, con un ahorro considerable de dinero en la construcción de la estación y lo que es más importante, con ahorro diario de operación de la planta. En este caso se encuentran las fábricas de papel (no de pasta) entre otras.

El aporte de carga contaminante que hemos impedido verter al río, ya que ha quedado retenido en la decantación, tendría un tratamiento posterior, previo secado, como residuo sólido o sufriría tratamientos especiales de recuperación de sales o sustancias económicamente recuperables, ventaja a la que se uniría el trabajar con volúmenes mucho menores que los originales.

Tratamos por tanto de enfocar las soluciones para cada caso particular, en donde pueda hacer falta un estudio previo de los índices de contaminación por separado.

De los antecedentes bibliográficos y a la vista de los resultados obtenidos, hemos elegido los índices de contaminación de las aguas que van a ser objeto de investigación en esta Memoria y que son:

- Materia en suspensión.
- Contaje y medida de partículas.
- Oxidabilidad al permanganato (Demanda Química de Oxígeno obtenida con permanganato potásico).

- Oxidabilidad al dicromato (Demanda Química de Oxígeno obtenida con dicromato potásico).
- Demanda Bioquímica de Oxígeno.

El plan general que hemos seguido en este trabajo ha sido:

- Estudio bibliográfico.
- Trabajo de investigación previo para el conocimiento del comportamiento de las membranas filtrantes.
- Trabajo de campo (toma de muestras).
- Trabajo de laboratorio:

El trabajo de laboratorio se ordenó de la siguiente manera:

1º.- Estudio de la materia en suspensión

- a) Obtenida con papel de filtro.
- b) Obtenida con membrana de poro determinado

2º.- Contaje y medida de tamaño de partículas

3º.- Oxidabilidad al permanganato (D.Q.O. con permanganato)

- a) Oxidabilidad del agua sin filtrar.
- b) Oxidabilidad del agua filtrada.

4º.- Oxidabilidad con dicromato (D.Q.O. con dicromato)

- a) Oxidabilidad del agua sin filtrar.
- b) Oxidabilidad del agua filtrada.

5º.- Demanda Bioquímica de Oxígeno

- a) Demanda Bioquímica de Oxígeno del agua sin filtrar.
- b) Demanda Bioquímica de Oxígeno del agua filtrada.

c) Demanda Bioquímica de Oxígeno de los sólidos retenidos por la membrana.

60.- Investigación práctica del decantador dinámico

- Trabajo de gabinete. Con los resultados obtenidos se han realizado las gráficas, cálculos de errores y correlación correspondientes para la interpretación de resultados y obtención de conclusiones.

II PARTE TEORICA

II.1.) Filtración

II.1.1.) Generalidades

La filtración es una operación por la cual, la materia en suspensión presente en el seno de un fluido, es retenida total o parcialmente, cuando dicho fluido pasa a través de algún cuerpo o sustancia poroso.

Atendiendo al mecanismo físico de retención, existen dos formas de filtración:

- Filtración en profundidad
- Filtración en superficie

II.1.2.) Filtración en profundidad

Es la que se realiza cuando un fluido con partículas en suspensión, atraviesa una masa filtrante en el seno de la cual quedan retenidas dichas partículas.

Lógicamente, la eficacia de la retención de partículas depende de lo tupida que sea la trama que forma el elemento filtrante, ya que las partículas que arrastra el fluido, debido al desplazamiento que sufre por la diferencia de presión entre la entrada y la salida del elemento filtrante, van quedando retenidas en éste, ya sea por obstrucción física, porque naturalmente no pasan por los canales del entramado, o bien por adsorción en las fibras que forma el mencionado entramado del elemento filtrante.

Los factores que influyen en esta filtración son:

- Presión de entrada;
- Coherencia del material filtrante;
- Tipo de fluido filtrado.

Las partículas retenidas en la masa filtrante, sufren un empuje por efecto de la presión, que hacen que el fluido que se quiere filtrar atraviere el entramado de la masa filtrante; estas partículas, que en principio estaban retenidas, sufren desplazamiento a lo largo de la masa filtrante en dirección a la salida, bien por efecto de la diferencia de presiones o por razón del tiempo que transcurra en el proceso.

Si las diferencias de presión entre la entrada y la salida no son constantes, por razón de cierre o apertura de válvulas u otras causas, se producirán golpes de ariete u otros fenómenos elásticos, pudiendo las partículas retenidas en este caso ser proyectadas violentamente hacia la salida, apareciendo en el filtrado, el cual enturbian.

Esto último ocurre cuando se sobrepasa, por efecto de la presión de entrada, la coherencia del material filtrante.

Ventajas e inconvenientes

La filtración en profundidad es muy vulnerable en la calidad de sus filtrados, debido a fenómenos difíciles de controlar, como presión excesiva, ya sea instantánea o permanente, tiempo de duración del proceso de filtrado o defecto de coherencia y homogeneidad en su estructura. Esto hace que la rentabilidad/eficacia de los filtros en profundidad, pueda ser puesta en duda.

La ventaja fundamental de estos filtros es su larga

duración en el uso, es decir, filtración de grandes volúmenes en relación a su superficie, filtración de grandes volúmenes en relación a su superficie, siempre que se mantengan los factores limitativos enunciados anteriormente.

Los filtros en profundidad resultan ser baratos para la calidad que corresponde a su función.

Ejemplos claros de filtros en profundidad los encontramos en los filtros de arena, diatomeas, de asbestos, fibras de algodón, vidrio, u otras, prensadas debidamente en forma de placas.

Una modalidad de filtración en profundidad es la filtración por gel, que es un caso particular de este tipo de proceso, que si bien no se estudia en este trabajo, lo citamos porque podría tener grandes aplicaciones en las investigaciones sobre el agua y que, hasta la fecha, no hemos encontrado bibliografía sobre ella.

En la filtración por gel no existe entramado de la masa filtrante y en su lugar hay macromoléculas de dextranos en suspensión en un líquido.

II.1.3.) Filtración en superficie

Esta filtración consiste en retener, por efecto de tamizado, las partículas de tamaño mayor que los orificios del filtro por los que pasa el fluido. Por lo tanto, la partícula, al no pasar por dicho orificio, no llega a ponerse en contacto con la masa filtrante, quedando en la superficie de dicha masa sin penetrar en ella.

El ejemplo más característico de este tipo de filtros es el de la tela de un tamiz, llamándose en este caso a los orificios luz de malla.

En el caso del trabajo que nos ocupa, estos filtros se denominan membranas y los orificios por los que pasa el fluido se denominan poros.

Ventajas e inconvenientes

Las ventajas de las membranas filtrantes sobre los filtros en profundidad son varias, destacando las siguientes:

Al ser cada membrana de un tamaño de poro previamente elegido, las partículas más grandes que ese tamaño de poro no podrán atravesarla, quedarán en la superficie de la membrana, y por lo tanto el tiempo de duración de la filtración no influye en la calidad del filtrado.

Las diferencias de presión, en el caso de los filtros en profundidad, afectan a la migración de las partículas en el seno de la masa filtrante; no ocurre así en este caso, ya que la resistencia a la rotura de la membrana, es mayor que la presión a que puede estar sometido el sistema. Por otra parte las membranas no desprenden fibras ni partículas capaces de impurificar el filtrado, ya que están formadas por polímeros completamente homogéneos.

Por lo que se refiere a la fragilidad, estamos obligados a manejar con cuidado las membranas, para no destruir parcial o totalmente la delgada lámina que forma la misma, (150 micrómetros) utilizando siempre pinzas, sujetándolas por los bordes y colocándolas cuidadosamente en el portafiltros correspondiente.

II.1.4. Colmatación

Se dice que un filtro está colmatado, cuando no se

puede continuar la filtración a la presión de trabajo, debido a la resistencia que ofrece la capa de materia retenida sobre la superficie.

Este fenómeno se manifiesta en las dos formas de filtración enunciadas anteriormente.

Si queremos seguir realizando la filtración, tenemos que aumentar la presión de entrada. Aquí encontramos una diferencia importante en la respuesta de las membranas filtrantes con respecto a los filtros en profundidad. En efecto, al aumentar la presión, el fluido seguirá pasando en ambos casos, con un caudal mayor o menor según el grado de colmatación a que se ha llegado. Pero si bien en la filtración por membranas, se mantiene la misma calidad en el filtrado, en los filtros en profundidad no ocurre lo mismo, ya que si se fuerza su textura, que desprende fibras de su masa filtrante o partículas que había retenido, con lo que el filtrado se enturbia, se contamina, y la calidad de la filtración decrece.

De aquí que a la filtración por membrana, con tamaño de poro controlado, se la denomine también filtración absoluta, es decir, retención cien por cien a partir de un determinado tamaño de partículas rígidas.

Encontramos, por lo expuesto, que la presión a lo largo del proceso de filtración influye en gran manera en la calidad del filtrado (en el caso de filtración a profundidad) y en la cantidad del filtrado (en el caso de filtración en superficie), por lo que refiriéndonos a la influencia de la presión, encontramos que existen tres regímenes de filtración:

- 1.- A presión constante;
- 2.- A velocidad constante;
- 3.- En regimen mixto.

La filtración a presión constante se realiza cuando se filtra un líquido turbio que forma una torta apenas sensible a la presión. El líquido turbio llega al filtro desde el primer momento con una presión que se ha de mantener durante toda la operación, lo cual implica que la velocidad de filtración ha de ir disminuyendo paulatinamente. Este regimen es el que se sigue en la filtración por membrana y por el papel de filtro, a nivel de laboratorio.

La filtración a velocidad constante, se emplea cuando el precipitado está constituido, total o parcialmente, por sustancias sensibles a la presión, como sustancias albuminoides, hidróxidos de caracter gelatinoso, etc. Trabajando en regimen de velocidad constante se empieza a filtrar a pequeña presión, y a medida que va aumentando el espesor de la torta, se va elevando la presión para mantener constante el volumen de filtrado obtenido en iguales intervalos de tiempo; así es como se expresa la velocidad de filtración.

Este régimen tiene la desventaja de que precisamente en los primeros momentos, en que por ser pequeña la resistencia se podrían obtener grandes volúmenes de filtrado, no se aprovechan las condiciones favorables que resultarían de elevar la presión y con ella el rendimiento global del filtro.

Este sistema se emplea en la filtración en profundidad, a nivel industrial.

El mixto pretende armonizar las ventajas de los dos anteriores, para dar solución a la filtración de los precipitados sensibles a la presión, se emplea con las membranas a nivel industrial.

II.2.) Sólidos en suspensión

Con esta denominación conocemos aquella materia sólida no disuelta en el agua, pero presente en su seno. Los sólidos en suspensión pueden tener una procedencia natural o artificial, como consecuencia de la actividad del hombre.

Su composición química puede ser variadísima y el tamaño de sus partículas, granos o trozos groseros abarcan límites muy amplios.

Estos sólidos pueden ser sedimentables o no, durante un tiempo más o menos largo, dependiendo de su densidad, de su carga eléctrica, de la capacidad que tengan de formar flóculos, etc., además de ver influenciada su sedimentación en los cursos naturales, por la velocidad de la corriente, presencia de turbulencias o remolinos, etc.

Catalán (14) define claramente cómo la cantidad de materia en suspensión depende del tamaño y densidad de las partículas, así como de la velocidad de las aguas. Cuando la velocidad decrece, los sedimentos se van depositando. En la sedimentación de partículas muy pequeñas, la velocidad del agua es menos importante, ya que por pequeña que sea la turbulencia ésta basta para mantener en suspensión los sedimentos de pequeñas dimensiones. Las partículas de dimensiones coloidales se comportan de modo independiente de la velocidad, permaneciendo en suspensión incluso con el agua en reposo.

Diversos autores han estudiado la relación entre turbidez y sólidos en suspensión; recordemos que para partículas muy finas la absorción de la luz se calcula por la fórmula de Raleygh (14), en la que entre otros factores interviene el número de partículas por unidad de volumen y el diámetro de las mismas; puesto que los sólidos en suspensión están constituidos por partículas desde coloidales, según hemos dicho al principio,

hasta groseras, no se puede establecer una relación entre turbidez y sólidos en suspensión, ya que la turbidez es una propiedad óptica de las partículas que son capaces de formar un coloide en el seno de un líquido.

Para medir la turbidez deben dejarse sedimentar los sólidos en suspensión durante un tiempo determinado.

Según todo lo anterior, los sólidos en suspensión, con independencia de su composición y procedencia, estarán constituidos por partículas de diversos tamaños que pueden dar origen a la turbidez y al sedimento.

La valoración de la cantidad de sólidos en suspensión presentes en una muestra de agua es tratada de diferente manera por los autores que estudian esta técnica.

Las normas y métodos en uso, para realizar este ensayo, parten de diversos volúmenes de muestra para llegar a resultados expresados en miligramos por litro de sólidos presentes, pero los métodos no ofrecen uniformidad entre sí, en considerar desde qué tamaño mayor se estudia el sólido en suspensión y hasta qué límite inferior de tamaño también se valora.

Los métodos americanos ASTM dicen que "se "pueden" retirar del agua a estudiar, las partes o materias groseras que se encuentren mezcladas con el agua, entendiendo como tal a aquellas que después de una agitación vigorosa no sean homo-geneamente divididas y dispuestas para su determinación".

Esto representa que si por ejemplo entre un flóculo en la muestra, aún siendo el único que existe en la masa de agua muestreada, al realizar la agitación vigorosa, según ASTM (7), si se disgrega en la masa del agua será considerado como materia en suspensión y nos dará un valor superior al real.

Por el contrario, si diversos gránulos de materia presente en el agua, a pesar de la agitación vigorosa, no se reparten homogeneamente en el líquido, no deberemos de considerarlos, siempre según las normas ASTM (7), a pesar de ser una cantidad apreciable y tener un tamaño adecuado. En este caso al retirar los de la muestra por razón de su reparto no uniforme, estamos cometiendo un error por defecto. Este sería el caso, por ejemplo, que se da en el estudio de la materia en suspensión en el reciclado de aguas de refrigeración, en instalación de altos hornos, u otros reciclados de aplicaciones industriales, en los que hay partículas muy pesadas (briznas metálicas) presentes, pero que al muestrear decantan.

Determinar la materia en suspensión en el caso de la reutilización del agua en la industria es de una importancia considerable, toda vez que la vida de las bombas de impulsión de los circuitos, de una válvula, así como los coeficientes de transmisión de calor, varían considerablemente con la presencia y proporción de estas partículas en suspensión.

Rodier (51) también explica claramente los tipos de sustancias minerales, vegetales, y animales que se pueden encontrar presentes en el agua y como previo a la determinación de materia en suspensión, habla de la determinación de materia decantable.

Este autor indica que esta determinación se hace después de haber filtrado el agua residual por un tamiz de malla cuadrada de 5 mm. de luz según la norma AFNOR n^o 38 (2), con lo que nos determina el límite de tamaño superior de partículas a considerar como sólidos en suspensión. No ocurre lo mismo con el límite inferior, ya que ningún método o norma aplica un sistema que especifique cual es el tamaño mínimo de partículas que valora. Unas técnicas filtran por papel gravimétrico, otras por lana de vidrio con amianto prensado y preparado en el momento

y otras utilizan directamente vidrio fritado por lo que vemos que no se uniformiza la porosidad, por lo que no se puede precisar en modo alguno el límite de tamaño de partículas a retener utilizando estos métodos tradicionales.

Además en los límites inferiores encontramos que los coloides, al estar cargados eléctricamente, pueden coagular fácilmente cuando se neutralice la carga eléctrica de que está dotado, lo que hace que un agua filtrada pueda aportar turbidez en el tratamiento posterior, por haber pasado precisamente este coloide inadvertido en el estudio de sólidos en suspensión por papel de filtro. Debido a todas estas dificultades en la última revisión de la ASTM n^o D 1888/74 (7) ya se utiliza membranas filtrantes.

En Química del Agua se acepta generalmente, (Catalán (14)), que los coloides tienen un tamaño comprendido entre 0,1 $\mu\text{m.}$ y 0,001 $\mu\text{m.}$ por debajo de este valor las partículas están en disolución verdaderas y las mayores de 0,1 $\mu\text{m.}$ se considera que están en suspensión grosera.

Con la membrana vamos a retener partículas de tamaños superiores a 0,45 $\mu\text{m.} \pm 0,02$, con lo que fijamos un límite mínimo perfectamente definido.

II.3.) Contaje y medida de partículas

Un problema que se plantea en el estudio de los sólidos en suspensión es, en determinados casos, la conveniencia de conocer el tamaño de las partículas, así como su distribución por tamaños.

Consideramos como tales a aquellos sólidos en suspensión

sión, de cualquier forma geométrica que se presenten, en los que la relación longitud-anchura, medida desde el campo visual del microscopio, es igual o inferior a 10, y su longitud máxima proyectada sobre la escala micrométrica sea igual o inferior a 1000 micrómetros.

Para valores superiores de estos 1000 micrómetros, si bien pueden seguir considerándose partículas, estimamos que ya es suspensión grosera, fácilmente tamizable, y fuera de los objetivos de este estudio.

Definimos las fibras como aquellos sólidos en suspensión que la relación entre su longitud-anchura es superior a 10 y su longitud proyectada sobre la escala micrométrica sea en cualquier caso mayor que 100 micrómetros.

Dentro de esta categoría de fibras consideraremos a las fibras propiamente dichas de tejidos, ya sean sintéticos o de productos naturales, pelos, etc.

Por su naturaleza, los sólidos suspendidos en un agua dependen de las características de los terrenos por las que discurra la corriente desde su nacimiento, o antes en el caso de aportes subterráneos, y de los vertidos que recibe a lo largo de su curso.

El agua arrastrará en su seno arena, arcilla o limo y en diversas proporciones, dependiendo de la formación del suelo con independencia, para este estudio concreto, de la velocidad del agua, accidentes hidrográficos, etc.

El aporte de los terrenos forma parte de la propia naturaleza del suelo, y por lo tanto debemos conocer éste, en el sentido que nos interesa ahora, de su granulometría.

J.A. Jimenez Salas (42) y otros autores dentro del

campo de la Edafología, clasifican las partículas por tamaños, e interpretan los resultados fijando unos límites, que incluimos en la tabla siguiente:

TABLA I
=====

Clasificación por tamaño de las partículas del suelo
según diversos autores

	Arcilla	Limo	Polvo Arena muy fina	Arena fina
1	$\varnothing < 0,002\text{mm.}$	$\varnothing < 0,02\text{mm.}$	-	$\varnothing < 0,2 \text{ mm.}$
2	$\varnothing < 0,005\text{mm.}$	$\varnothing < 0,05\text{mm.}$	$\varnothing < 0,25 \text{ mm.}$	$\varnothing < 0,25\text{mm.}$
3	$\varnothing < 0,002\text{mm.}$	$\varnothing < 0,06\text{mm.}$	-	$\varnothing < 2 \text{ mm.}$
4	$\varnothing < 0,2 \text{ mm.}$	$\varnothing < 0,06\text{mm.}$	$\varnothing < 0,02 \text{ mm.}$	$\varnothing < 0,002 \text{ mm.}$
5	$\varnothing < 0,002\text{mm.}$	$\varnothing < 0,02\text{mm.}$	$\varnothing < 0,1 \text{ mm.}$	$\varnothing < 0,2 \text{ mm.}$

En la tabla I las columnas representan los límites de tamaños según las denominaciones, y las filas de clasificaciones según indicamos a continuación:

Fila 1.- Es la clasificación debida a Atterberg (42) que fué adoptada en el Congreso celebrado en Wáshington en 1927 y que preconiza la Sociedad Internacional de Ciencias del Suelo.

Fila 2.- Es la clasificación adoptada por Bureau of Soils de Wáshington en 1930 y basada en la de Whitney (42) que ya se usaba desde los años 1890-95. El Departamento de Agricultura de los Estados Unidos modificó en 1938 esta clasificación, pa

ra ajustarse a la Atterberg (42) entre el límite de arcilla y limo.

Fila 3.- Es la clasificación indicada por Gilboy (42) que es la que emplea el Massachusetts Institute of Technology.

Fila 4.- Es una clasificación simplificada de la de Kopecky (42) que data de 1914.

Fila 5.- Es la clasificación empleada en Alemania a partir de una disposición oficial de fecha 31 de Enero de 1.936, sobre unificación de los métodos de toma de muestra y denominación de terrenos. Esta clasificación indica como fin de tamaños es estudiados el correspondiente a 0,00002 mm., denominado ultraarcilla, que ya es completamente coloidal considerando por debajo de esta última medida, que se está en el campo de las disoluciones verdaderas.

Métodos de análisis granulométricos

Todos se basan en la dispersión previa del suelo en agua u otro líquido de densidad conocida.

Existen métodos tradicionales desarrollados en el laboratorio con los materiales clásicos.

El método de la pipeta, como método exacto, y el del densímetro, como método sencillo y rápido, cubren las necesidades del laboratorio mejor que los otros métodos ideados. La balanza de Sven Odén, modificada por Keen, y el tubo de Wiegner, dan un registro continuo del proceso de sedimentación, pero provocan circulaciones secundarias que son origen de errores.

El método de Puri (42) es simplemente una modificación del de la pipeta, que emplea, en lugar de ésta, una jeringuilla

como las de inyecciones hipodérmicas, montada en un soporte mi crométrico. En lugar de tomar la muestra a 10 cm. de profundidad, se toma a pocos milímetros con lo cual se separan solamente partículas muy finas.

Los métodos nefelométricos, con célula fotoeléctrica, son interesantes, incluso para el análisis de la totalidad del suelo, pero tropiezan con dificultades por las variaciones de color de las partículas, más intensas en el caso del suelo que en otros materiales a los cuales se ha aplicado con éxito este principio; por ejemplo, el cemento.

Los métodos que, aparte del de la pipeta y el del densímetro, han llegado a alcanzar notable difusión y demostrado su utilidad práctica, son los de centrifugación. El del Bureau of Soils de los Estados Unidos es simplemente un método de sedimentación, pero abreviado con el uso de la centrífuga, obteniendo en pocos segundos la separación. El de Marshall (42) emplea además líquidos de distintas densidades y viscosidades para lograr una separación física de las partículas, mejorando el resultado con la supercentrífuga, en la que una corriente de líquido circula en el sentido axial dentro de un cilindro que gira a velocidad muy alta, y de este modo las partículas se depositan ordenadamente en las paredes, clasificadas a lo largo del cilindro.

Existen aparatos electrónicos que cuentan y miden las partículas, pero su gran inconveniente es que son costosos y difíciles de mantener.

Para todos los autores el recuento microscopio es sumamente pesado si ha de tener alguna garantía, y es aplicable solamente con exactitud hasta el limo, es decir, para partículas comprendidas entre 60 $\mu\text{m.}$ y 2 $\mu\text{m.}$

Por esto nos ha parecido conveniente, dadas las propiedades de las membranas filtrantes, aplicarlas al contaje y medida del tamaño de estas partículas, e inferiores a 2 μ m.

Estos estudios tienen una gran importancia, no solo para las aguas naturales sino para las aguas reutilizadas en la industria, problema que cada vez es más agudo, y que exige conocer las partículas en suspensión, su tamaño y prever la influencia que van a tener en la vida de las bombas de impulsión, así como en los sedimentos de los decantadores o filtros cuyos rendimientos cada vez se exige que sean mejores en industrias como la electrónica, la farmacéutica, etc.

II.4.) Demanda Química de Oxígeno (D.Q.O.)

Por definición, es la cantidad de oxígeno consumido por los cuerpos reductores presentes en un agua, sin interven ción de los organismos vivos.

Esta técnica se ideó a fin de soslayar los inconve nientes que presentaba la obtención de la demanda bioquímica de oxígeno para determinar la materia orgánica presente en las aguas residuales de poblaciones.

Esta D.Q.O. se puede realizar con cualquier sustancia oxidante. En un principio, y es como está normalizada, se reali zó con dicromato potásico 0,1N (14 y 16).

Cuando esta técnica se quiso aplicar a aguas con po co contenido en sustancias reductoras, como es el caso de las aguas para la bebida y usos domésticos, se encontraron los investigadores con que la valoración con dicromato no daba la precisión necesaria de acuerdo con las concentraciones de materia orgánica presente, por lo que se recurrió a realizar esta técni

ca con permanganato potásico 0,01N, existiendo variantes en la misma según se realice en medio alcalino o ácido, empleando dos horas a 27° C. o a ebullición durante diez minutos (14 y 16).

En el Centro de Investigaciones del Agua se determina con dicromato potásico 0,1N a reflujo durante dos horas, utilizando sulfato de plata como catalizador, para aguas residuales industriales, o con permanganato potásico 0,1N, en medio ácido a ebullición durante diez minutos, que es la técnica que se exige en el Código Alimentario Español para el agua de bebida y usos domésticos.

Cuestión muy interesante y muy debatida es la posible correlación entre esas dos valoraciones, de la cual haremos algunas consideraciones con los resultados experimentales.

Sin embargo, nos interesa determinar una y otra materia orgánica de las aguas con o sin su materia en suspensión.

En efecto, el determinar la D.Q.O. de un agua, con independencia del oxidante elegido, con materia en suspensión o sin ella, depende de diversas circunstancias, no siendo la menos importante el destino que se dará al agua estudiada.

Por ejemplo, si deseamos estudiar un agua residual que va a ser objeto de tratamiento o de depuración, nos interesará la D.Q.O. del agua bruta sin filtrar. Sin embargo, cuando nosotros vayamos a utilizar un agua en un proceso industrial, nos interesará conocer esta característica del agua exenta de su materia en suspensión.

Las membranas filtrantes nos van a aportar una normalización en la consideración de un agua exenta de sólidos en suspensión.

Según lo anteriormente dicho, cuando deseemos realizar la Demanda Química de Oxígeno de un agua exenta de sólidos

dos en suspensión, tendremos que recurrir a la filtración por membrana filtrante de tamaño de poro controlado.

En aguas que contengan sustancias tóxicas, este ensayo se convierte en el único método para valorar la materia orgánica presente (ASTM D1252 - 67/74 (8')). Al estar los tóxicos en disolución, se hace imprescindible la filtración para que no interfieran los sólidos suspendidos en los resultados, al reaccionar con el oxidante, y ya hemos visto en II.2., cómo al efectuar ensayos en los que se valoran los sólidos en suspensión presentes, la fijación del límite inferior de partículas que pasan en el filtrado es muy importante.

Asimismo, puesto que algunas sustancias de los sólidos en suspensión pasan a disolución a lo largo del curso del río, dependiendo de la temperatura, agitación, aireación etc., la normalización de la filtración por un tamaño de poro definido representa la posibilidad de comparar valores de la variación de la contaminación, a lo largo de los cursos de agua, por la presencia de sólidos en suspensión vertidos en un punto y llevados en suspensión por el agua del río durante kilómetros, o retenidos en remansos o embalses, generando una contaminación disuelta que la corriente tiene que autodepurar. Por todo ello, una vez que tenemos la posibilidad de determinar los parámetros de contaminación del disuelto, estudiamos también en este trabajo la posibilidad de mejorar los separadores estáticos o por gravedad existentes en el mercado, aportando para ello el sistema de decantación que expondremos teóricamente en el apartado II.6.

II.5. Demanda Bioquímica de Oxígeno (D.B.O₅)

Se la denomina comunmente D.B.O.

Se mide por la cantidad de oxígeno en mg/l. necesario para descomponer la materia orgánica presente, por acción bioquímica aerobia. Cuando esta medida se realiza a los cinco días se denomina D.B.O₅.

Quiere esto decir que son precisamente los microorganismos presentes en el agua los que en su función vital, al consumir el oxígeno disuelto en la misma, asimilan los alimentos presentes produciendo anhídrido carbónico y productos de desasimilación.

La técnica por tanto, tiene como fundamento la medida de oxígeno disuelto antes y después del ensayo, medida que puede hacerse por cualquiera de los procedimientos actualmente en vigor.

Los diversos métodos propuestos, normalizados o no, incluyen el tamizado previo a la decantación y/o la agitación. El criterio seguido generalmente en España es trabajar con muestra agitada.

La norma ISO nº DP 5.813 para medida de oxígeno disuelto, tiene en cuenta los sólidos en suspensión, y especifica un método para precipitarlos previamente, en el caso de que sean oxidables.

El volumen de un agua debe ser obtenido como muestra uniforme, con el fin de que los resultados sean ciertos, precisos y exactos, con un error admitido.

Hemos visto en el caso de la D.Q.O. que es sencillo de aplicar este criterio al retirar los sólidos en suspensión.

En el caso de la D.B.O. no podríamos decir lo mismo, a priori, toda vez que en la membrana utilizada quedan retenidas, en su superficie, todas las bacterias mayores de 0,45 μ m. y por lo tanto teóricamente el agua filtrada requerirá una siembra para que pueda existir D.B.O.

Hemos trabajado con la simple realidad de no esterilizar el agua de dilución y de airearla en el ambiente natural en que se encuentre el laboratorio. Con esto, hay suficiente aporte bacteriano como para que pueda continuar la degradación biológica en un agua con microorganismos menores de $0,45 \pm 0,02 \mu\text{m.}$, inmersa en un ambiente que no es estéril y que además, aporta otros microorganismos existentes "in situ".

Por esta filtración, estaremos en condiciones de medir la D.B.O. del agua con la materia contaminante disuelta y emulsionada. Llamaremos en adelante a este ensayo D.B.O_{5d} .

Sobre la membrana, quedan los sólidos que había en suspensión en el agua problema. Como la membrana HAWGO4500 no aporta D.B.O_5 apreciable (0,6 según veremos en los ensayos previos) podemos realizar un ensayo de demanda biológica de oxígeno de los sólidos en suspensión. La llamaremos en este trabajo D.B.O_{5s} .

Distinguiremos por lo tanto tres índices de D.B.O.: los dos enunciados anteriormente y D.B.O_{5a} ó lo que es lo mismo Demanda Bioquímica de Oxígeno de la muestra agitada, sin filtrar, es decir como se viene haciendo hasta la fecha y que incluye sólidos en suspensión y sustancias disueltas, valoradas a la vez.

Si bien en teoría los dos primeros debieran ser aditivos para dar el segundo, la realidad es que esto no ocurre así, entre otras razones porque el ensayo es biológico y según diversos autores, da origen a un error del orden del 20%.

Como la toma de muestras y su homogeneidad es muy importante para el caso de estudiar la D.B.O_5 que aportan los sólidos en suspensión, éste es uno de los motivos por el que en este trabajo proponemos estudiar dicho parámetro para sus

tancias disueltas, con independencia de estudiar también el total.

Con el fin de apoyarnos en los ensayos anteriores, nos limitaremos a recordar que para estas investigaciones en cuyos resultados intervienen de forma muy decidida los sólidos en suspensión presentes, la elección de la luz de malla es muy importante, toda vez que cuanto mayor sea, mayor será el tamaño de las partículas que pasan con el filtrado y por lo tanto mayor será la posibilidad de error añadido, ya que más posibilidades habrá de que sólidos en suspensión estén atravesando esta malla o tamiz.

Al elegir la membrana filtrante con tamaño de poro controlado de 0,45 $\mu\text{m.}$, además de una uniformidad en la preparación de la muestra con respecto a los ensayos anteriores, conseguiremos que prácticamente sólo pasen con el filtrado los coloides de bajo rango y por lo tanto se pueda considerar que solo han pasado las sustancias disueltas.

La demanda bioquímica de oxígeno es de las pruebas más importantes que se emplean para determinar una polución; es una prueba que reduce a números un fenómeno natural, muy sencillo en teoría, pero en esencia muy complejo.

Al igual que en la D.Q.O., este índice será nulo o practicamente nulo en el caso de las aguas naturales. En el caso de las aguas residuales, así como en los efluentes de las plantas de tratamiento, es un índice de la mayor importancia y de obligada vigilancia.

El cálculo se efectúa determinando el contenido de oxígeno disuelto de una muestra dada y lo que queda después de cinco días, de otra muestra paralela, conservada durante este tiempo en un frasco cerrado fuera del contacto del aire a 20° C. y en la oscuridad. La diferencia entre los dos conteni

dos representa la $D.B.O_5$, expresada en mg/l. de O_2 .

II.6.) Decantador dinámico

II.6.1.) Aguas residuales con sólidos en suspensión

Hemos visto a lo largo de este trabajo la influencia que los sólidos en suspensión presentes en un vertido pueden tener sobre la contaminación del agua.

Esta contaminación se manifiesta por la presencia de los sólidos en sí y por las sustancias que se solubilizan de dichos sólidos.

Estas sustancias que pasan al agua en solución, pueden provenir también de finas películas de aceites, detergentes u otros productos químicos resultantes del proceso industrial correspondiente que envuelven las partículas en suspensión y además las confieren cierta inmunidad a determinados tratamientos, así como características físicas como densidad, flotabilidad etc. que no corresponde a la partícula considerada por su naturaleza propia.

Todas estas circunstancias que rodean a los vertidos, enmascaran las inherentes a las características del agua, viscosidad, temperatura, etc., y hacen que sean de un tratamiento más difícil de lo que a primera vista parece requiriendo unos estudios fisico-químicos muy profundos, que permitan desarrollar sistemas para su eliminación, de acuerdo con los fundamentos teóricos de las operaciones de ingeniería química, y los ensayos anteriores al dimensionado de la planta de tratamiento.

Todo este proceso de estudio previo es tan complejo, e importante, que es necesario hacerlo a cada tipo de agua

residual.

Entre otras causas el sentido práctico de las realizaciones industriales obliga a trabajar entre unos límites o márgenes de rendimiento que hagan económicamente rentable un tratamiento.

Por otro lado dentro de una misma industria de un tipo de producción a otra varían las condiciones de los vertidos y requeriría dimensionado de plantas, que unos días funciona correctamente, mientras otros no lo harían por estar sobredimentado si recurrimos al caso máximo.

En la tecnología de plantas de tratamiento, se conoe perfectamente este problema y en su dimensionado ya se tienen en cuenta todos los casos posibles y previstas las diferencias a que estamos aludiendo, porque estudiamos el problema en su conjunto.

Cuando los especialistas en tratamiento de aguas comprueban que el problema del vertido va a estar fundamentalmente en los sólidos en suspensión, entonces además de las rejas, rejillas, etc. preparan una decantación previa a base de las balsas de decantación y más modernamente se han desarrollado los decantadores estáticos por gravedad.

Ambos métodos, que aportan indudablemente soluciones muy buenas al problema, están faltos de la flexibilidad de adaptar sus dimensiones a la necesidad de cada día y por lo tanto a mantener uniformidad en el vertido.

El principio de estos sistemas se basa en conseguir que la velocidad de caída de las partículas sea mayor que la que lleva el agua en la balsa o decantador gravimétrico.

Los fundamentos están encuadrados dentro de la Ley de Stokes (55) y por lo dicho anteriormente sabemos las principales limitaciones de estos métodos.

Hemos desarrollado un sistema que si bien tiene como fundamento la Ley de Stokes (55) se basa también en la pérdida de energía de las partículas por choque con un deflector, e incluso se aplica la composición vectorial de fuerzas de tal modo que variando el ángulo de dicho deflector pueda conseguirse que la partícula siga un camino descendente para concentrarse en el fondo del decantador.

Esto se consigue llevando el agua residual a régimen laminar.

Puesto que la capa líquida tiene un determinado espesor, todas las partículas llevadas en suspensión no tendrán oportunidad de chocar con el deflector, ya que algunas serán frenadas por el agua o las otras partículas en su camino hacia éste. Este efecto se aminora variando el ángulo del deflector de tal manera que las partículas de dimensiones o densidad elegidas, sean las que sufran precisamente este efecto de desviación hacia el fondo.

II.6.2.) Límites de la Ley de Stokes en esta aplicación

Hemos dicho que se refiere a la caída de una esfera en un fluido.

Las partículas en suspensión en el agua, ya sean naturales o artificiales, no tienen forma esférica. Lo general es que sean granos muy redondeados, y también pueden darse partículas en forma de lámina o aguja por lo que la aplicación de la Ley de Stokes (55) al cálculo de la velocidad de caída es poco efectiva en la práctica.

Es conveniente un estudio previo de conteo y medida de partículas, así como el cálculo del peso específico de dichas partículas.

Según J. A. Jiménez Salas (42) la velocidad de caída

de la partícula ha de ser lo suficientemente pequeña para que los movimientos del fluido se lleven a cabo en régimen laminar. Lo anterior limita la separación estricta de partículas por tamaño aún dentro del mismo peso específico. Con agua a 20° y partículas de peso específico 2,7, la Ley de Stokes (42) pierde su validez para diámetros mayores de 0,24 mm.

Cuando por el contrario el tamaño de las partículas es muy pequeño, del orden de 0,0002 mm., aparece el movimiento Browniano, con lo que la Ley de Stokes (14) deja de tener validez.

Para calcular pues las dimensiones del decantador, no solo recurrimos a la ley de Stokes (55) con las limitaciones antes mencionadas, sino que tendremos que hacer ensayos de decantación y tiempos de permanencia, para lo que utilizaremos el método de Robinson (42) o de la pipeta conjuntamente, con el de Kopecki (42).

Una limitación muy importante en nuestro caso, para aplicar la ley de Stokes, es que las partículas se encuentran en aguas contaminadas y generalmente en presencia de grasas, aceites o detergentes, con lo cual las partículas se pueden recubrir por una película que da motivo a la aparición de una densidad aparente que desvirtúa el concepto de peso específico, por lo que además de todas las consideraciones teóricas y sus cálculos, el efecto de caída en el decantador dinámico requiere un estudio previo de la muestra.

III PARTE EXPERIMENTAL

III.1.) Investigación previa para determinar el comportamiento de las membranas filtrantes

Para tener la seguridad de las ventajas que tienen las membranas en su aplicación a las técnicas que vamos a estudiar, hemos investigado en el laboratorio las características enumeradas por los fabricantes, a fin de evitarnos sorpresas en los resultados obtenidos, ampliando nuestros ensayos a otras características que era conveniente conocer.

Con este fin nos fijamos los objetivos siguientes:

1º.- Justificar la decisión de la elección del tipo de membrana.

2º.- Conocer sus limitaciones como elemento filtrante, así como su actuación frente a determinados reactivos.

Para ello hemos estudiado las características de las membranas, peso de las mismas, volumen del líquido filtrado por cada membrana (colmatación), presión de trabajo, extractables, así como temperatura de secado y de incineración, etc.

III.1.1.) Descripción de las membranas filtrantes

Las membranas filtrantes están compuestas de ésteres de celulosa, nylon, teflón, etc. En este trabajo, hemos utilizado únicamente las primeras, o sea las fabricadas con ésteres de celulosa, a las cuales nos referiremos a lo largo de esta Memoria.

El proceso de fabricación consiste en una esterificación controlada mediante las mezclas de ésteres correspondien-

tes, volatilizando los disolventes en arcas de secado. De la calidad de mezcla de los ésteres, de la velocidad de volatilizacion del disolvente y del tiempo que está sometida la lámina a las diversas temperaturas del arca de secado, depende la obtencion de un tamaño u otro de poro, así como del reparto uniforme de los mismos en toda la membrana.

El tamaño de poro se mide en micrómetros y existe una amplia gama que va de 8 a 0,025 micrómetros. El espesor de las mismas oscila entre 125 y 150 micrómetros, conteniendo la masa millones de poros que ocupan entre el 80 y el 90% del volumen total de la membrana, resistiendo el calor hasta 121° C.

Su color es blanco, con un índice de reflexion del 94% y de refraccion de 1,515.

Estas propiedades hacen que en las condiciones normales de trabajo, presenten una superficie uniforme totalmente blanca, pero que embebidos sus poros por aceite de inmersion, del mismo índice de refraccion, o por otra solucion que proporcione el mismo efecto, se tornen transparentes.

En esta investigacion hemos utilizado el primer procedimiento, o sea el aceite de inmersion.

La importancia que para nosotros tenía el transparentar las membranas, estaba en poder aplicarlas para el contaje de partículas en su superficie, al que dedicamos el capítulo cuarto. Para facilitar el contaje pueden estar cuadrículadas y para facilitar la identificacion de partículas blancas, pueden utilizarse las de color negro.

III.1.2.) Eleccion de la membrana filtrante

a) Por su color: Pueden ser blancas y negras. Usamos siempre

las blancas salvo en los casos en que hubo que realizar identificación o recuento de partículas o fibras, que eran transparentes o de color blanco.

- b) Por su superficie: Pueden ser con cuadrícula o sin ella. Es indistinto usar una u otra para todos los estudios que nos hemos propuesto en este trabajo a excepción de contaje y medida de partículas en que necesariamente deben de ser cuadrículas.
- c) Por el material con que están fabricadas: Pueden ser mezcla de ésteres de celulosa, de acetato de celulosa, de nylon, de teflón, de cloruro de polivinilo, de teflón de malla de polietileno, etc. De todos ellos hemos elegido la mezcla de ésteres de celulosa por ser las que ya se vienen empleando en bacteriología de aguas, por lo que son bien conocidas en los laboratorios de esta especialidad. Además son las que presentan una mayor gama de porosidad para elegir el tamaño de poro adecuado a cada necesidad.
- d) Por el diámetro: Pueden ser de 13 mm. de diámetro, de 25, de 37, de 47, de 90, de 142 y de 293. Hemos elegido las de 47 mm. debido a que poseen el tamaño más acorde con los aparatos filtrantes existentes y que tienen una capacidad de filtración tal, que permiten filtrar cantidades suficientes de agua sin colmatarse, según hemos comprobado en las experiencias llevadas a cabo.
- e) Por el tamaño de poro: Hemos realizado ensayos previos con membranas de cada uno de los tamaños de poro que enumeramos a continuación:

- . Membrana SC con un tamaño de poro de 8,0 \pm 1,4 μm .
- . Membrana SM con un tamaño de poro de 5,0 \pm 1,2 μm .
- . Membrana SS con un tamaño de poro de 3,0 \pm 0,9 μm .
- . Membrana RA con un tamaño de poro de 1,2 \pm 0,3 μm .
- . Membrana AA con un tamaño de poro de 0,80 \pm 0,05 μm .
- . Membrana DA con un tamaño de poro de 0,65 \pm 0,03 μm .
- . Membrana HA con un tamaño de poro de 0,45 \pm 0,02 μm .
- . Membrana GS con un tamaño de poro de 0,22 \pm 0,02 μm .

Manteniendo un vacío constante de 500 mm. de mercurio, y membrana de 47 mm. de diámetro, hemos comprobado con diversas muestras que efectivamente, las membranas con poro mayor dejan pasar más cantidad de muestra y el filtrado es mucho más rápido, pero aparece una turbidez en el mismo, lo que indica que hay en suspensión partículas menores que el poro ensayado que dan turbidez o color al filtrado, pero que si esta misma muestra es filtrada por membrana de 0,45 μm . (HA), desaparece la turbidez, al mismo tiempo que el ensayo gravimétrico de los sólidos en suspensión retenidos da valores más altos.

A continuación indicamos en la tabla II los valores en mg. de sólidos en suspensión obtenidos para siete muestras de aguas distintas, que fueron filtradas por membrana de tamaño de poro de 8, 3 y 0,45 μm .

Es de destacar que se realizaron también los ensayos con membrana de 0,22 μm . (GS), según se indica en la misma tabla. Estas se colmataban muy rápidamente, antes de llegar a pasar 100 ml. de la muestra. Las casillas correspondientes a las muestras en las que ocurría esto, se encuentran en blanco. Por esto descartamos este tamaño de poro al comenzar los ensayos.

En esta tabla II, se muestra el comportamiento de las cuatro membranas enunciadas anteriormente frente a siete muestras de agua con diferente materia en suspensión, mostrando la materia en suspensión retenida a colmatación.

TABLA II
=====

Comportamiento de cuatro membranas de tamaño de poro diferente, frente a siete muestras de agua con distinta cantidad de materia en suspensión

Muestra nº tamaño de poro	Materia en suspensión retenida a colmatación en miligramos						
	1	2	3	4	5	6	7
8 $\mu\text{m.}$	6,0 mg	1,0 mg	35,0 mg	95,0 mg	90,5 mg	41,0 mg	655,0mg
3 $\mu\text{m.}$	6,0 mg	2,1 mg	38,5 mg	95,5 mg	109,5 mg	42,0 mg	697,5mg
0,45 $\mu\text{m.}$	10,0 mg	3,5 mg	42,5 mg	99,5 mg	113,5 mg	50,5 mg	717,5mg
0,22 $\mu\text{m.}$	10,1 mg	3,7 mg	-	-	-	-	-

De la observación de los datos de la tabla II se deduce que la membrana con tamaño de poro de 0,45 $\mu\text{m.}$, es la que ofrece la mayor eficacia en la retención de sólidos en suspensión.

Como existen otros tamaños de poro comprendidos entre 0,45 y 3 μm . realizamos otra experiencia con membranas de 0,45; 0,60; 0,80 y 1,2 μm . a fin de utilizar, dentro de la misma eficacia la de tamaño de poro mayor para obtener mayores caudales. En este caso comprobamos la eficacia de la filtración nefelométricamente. Los resultados encontrados se encuentran en la tabla III, en donde en la primera columna, se expresan, en mg/l., la materia en suspensión de la muestra medida según la técnica habitual del Centro de Investigaciones del Agua.

El cero del aparato se obtuvo con agua desmineralizada y filtrada por membrana 0,22 μm .

TABLA III
=====

Resultados obtenidos nefelométricamente en aguas, con distinta materia en suspensión, filtradas por membrana de 0,45; 0,60; 0,80 y 1,2 μm . de tamaño de poro

mg/l sólidos en suspen sión	LECTURA EN EL NEFELOMETRO			
	Filtrado por membrana de 1,2 μm .	Filtrado por mem- brana de 0,80 μm .	Filtrado por mem- brana de 0,60 μm .	Filtrado por membrana de 0,45 μm .
2,7	0	0	0	0
500	15	4	0	0
425	0,5	0,5	0	0
526	1	0,5	0	0
2410	23	5	2	0
39	0,5	0	0	0
310	2	1	0	0

De la observación de los resultados de la tabla III se deduce que únicamente la membrana de 0,45 μm . muestra todos sus resultados acordes con la respuesta 0 de absorción y si bien la de 0,60 μm . solamente ofrece dos unidades en una muestra que tiene 2400 mg/l. de sólidos en suspensión, consideramos que es suficiente desviación para eliminarla de la posibilidad de uso, siempre y cuando el volumen que precisemos del filtrado sea suficiente para que pueda ser obtenido a través de la membrana de 0,45 μm .

Como consecuencia de los resultados obtenidos en las experiencias enumeradas se decidió que el tamaño de poro de 0,45 μm ., era el más idóneo y por tanto el que utilizaremos en este trabajo para todos los ensayos (cuando no sea así se indicará expresamente)

III.1.3.) Elección del volumen mínimo filtrado

En los ensayos tradicionales para la determinación de los sólidos en suspensión, el volumen recomendado generalmente es de 1000 ml. de muestra.

Esta medida supone que, cuando utilicemos membranas, se colmatarán cuando se hayan filtrado volúmenes a partir de 100 ml., dependiendo de la cantidad y características de los sólidos suspendidos.

El problema de conseguir una muestra homogénea, a fin de asegurar la reproducibilidad en la valoración, puede asegurarse en condiciones normales en el laboratorio, con agitación vigorosa.

Para conocer la fiabilidad de los resultados filtrando 200, 100 y 50 ml., hemos realizado ensayos con nueve muestras

utilizando tres membranas de 8, 3 y 0,45 μ m. Los resultados en contrados figuran en la tabla IV.

No consideramos aquí el error del método, por ser objeto de estudio en el apartado III.2.1.).

El empleo de tres membranas se decidió por si la materia en suspensión de alguna muestra colmataba la de 0,45 μ m. y de este modo poder obtener conclusiones con la más próxima. No fue necesario, pues no se colmató ninguna membrana en ningún caso, dejando los datos en la tabla como constancia. Los datos de cada columna se refieren a:

- . Columna A.- Número de orden de cada muestra;
- . Columna B.- Tipos de membrana empleadas en la filtración.
- . Columnas C, E y G.- Materia en suspensión retenida en cada tipo de membranas por cada volumen de muestra y desecado a 110° C.
- . Columna D, F y H.- Materia en suspensión retenida en cada tipo de membrana para cada volumen de muestra y calcinada a 700° C.
- . Columna I.- Materia en suspensión retenida en papel gravimétrico y calcinada a 700° C.

Para la elección de los volúmenes mínimos que utilizamos se consideraron los valores obtenidos en la última columna como verdaderos y exactos, ya que son los que se estarían dando en la actualidad como buenos en el laboratorio.

TABLA IV

=====

Materia en suspensión en mg/l. obtenidos filtrando diferentes clases y volúmenes de agua con membranas de 0,45; 3 y 8 m. de tamaño de poro y con papel gravimétrico

A	B	C	D	E	F	G	H	I
MUESTRA	MEMBRANA	200 ml.		100 ml.		50 ml.		mg/l. Calcinado 700 °C papel gra vimétrico
		Deseca do a 110 °C mg/l.	Calcina do a 700 °C mg/l.	Deseca. a 110 °C mg/l.	Calcina. a 700 °C mg/l.	Deseca. a 110 °C mg/l.	Calci. a 700 °C mg/l.	
1	8,0 μ m. SC	1179	822	1260	907			914
	3,0 μ m. SS	1290	912	1200	906			
	0,45 μ m. HA	1328	920	1295	918	708	620	
2	8,0 μ m. SC	134	93	130	92			105
	3,0 μ m. SS	201	103	200	102			
	0,45 μ m. HA	216	105	220	105	120	82	
3	8,0 μ m. SC	256	95	259	94			101
	3,0 μ m. SS	277	100	260	97			
	0,45 μ m. HA	332	108	326	103	109	40	
4	8,0 μ m. SC	302	73	258	80			79
	3,0 μ m. SS	292	74	267	80			
	0,45 μ m. HA	301	81	288	82	97	41	
5	8,0 μ m. SC	231	51	256	40			44
	3,0 μ m. SS	248	53	263	43			
	0,45 μ m. HA	261	46	269	43	114	16	
6	8,0 μ m. SC	82	29	85	32			35,5
	3,0 μ m. SS	80	31	85	32			
	0,45 μ m. HA	85	35	89	34	36	19	
7	8,0 μ m. SC	502	40	543	26			30
	3,0 μ m. SS	550	31	498	27			
	0,45 μ m. HA	620	32	621	30	420	8	
8	8,0 μ m. SC	141	23	135	13			22
	3,0 μ m. SS	186	26	140	20			
	0,45 μ m. HA	156	23	150	21	84	13	
9	8,0 μ m. SC	1466	10	1420	10			12
	3,0 μ m. SS	1578	12	1480	11			
	0,45 μ m. HA	1625	13	1567	13	630	4	

De la observación de los resultados de la tabla IV deducimos que si los valores de la columna I los consideramos como verdaderos, ya que hemos dicho que son los que el laboratorio está dando como resultados reales, entonces los expresados en las columnas D, F y H que sean distintos de los de la misma muestra de la columna I, estarán afectados por un determinado error.

Independientemente de que las fuentes de error las estudiaremos en el apartado III.2.1., ahora sí podemos comparar los resultados obtenidos al filtrar 200, 100 y 50 ml. por membrana, con los obtenidos al filtrar 1000 ml. por papel gravimétrico. Para ello, las diferencias entre los mg/l. de las columnas D, F y H con los de la columna I, serán tratados como errores absolutos (verdaderos), de los filtrados por 200, 100 y 50 ml. respectivamente.

En la tabla V se presentan estos errores absolutos y los relativos correspondientes a cada medida de volumen. En ella cada columna significa:

- . Columna 1^a.- Número de la muestra que coincide con la de la tabla IV.
- . Columna 2^a.- Error verdadero del resultado obtenido al realizar la operación filtrando 200 ml. por membrana.
- . Columna 3^a.- Igual a la anterior al filtrar 100 ml.
- . Columna 4^a.- Igual a la anterior al filtrar 50 ml.
- . Columna 5^a.- Errores relativos de las medidas obtenidas al filtrar 200 ml.
- . Columna 6^a.- Igual a la anterior al filtrar 100 ml.
- . Columna 7^a.- Igual a la anterior al filtrar 50 ml.

TABLA V

=====

Errores absolutos y relativos correspondientes a las medidas de miligramo/litro existentes en 200, 100 y 50 ml. de volumen obtenidos de las muestras de la tabla V

M U E S T R A	Error absoluto			Error relativo		
	E ₂₀₀	E ₁₀₀	E ₅₀	er ₂₀₀	er ₁₀₀	er ₅₀
1	6	4	-294	0,006	0,004	0,32
2	0	0	- 23	0	0	0,22
3	7	2	- 61	0,07	0,02	0,60
4	2	3	- 38	0,02	0,03	0,48
5	2	-1	- 28	0,02	0,02	0,64
6	0	-1	- 16	0	0,03	0,46
7	2	0	- 22	0,06	0	0,73
8	1	-1	- 9	0,04	0,04	0,41
9	1	1	- 8	0,08	0,08	0,67

A la vista de la cual realizamos las siguientes observaciones:

1^a.- Todos los posibles errores del método (muestreo, manipulación, pesada, etc.) filtrando por papel o por membrana, han sido idénticos, excepto el que corresponde a la mayor eficacia de retención de la membrana, que es de signo positivo (apartado II.1.3. y II.1.4.) y el de homogeneidad de la muestra, que es positivo o negativo, según tenga mayor o menor cantidad de materia en suspensión la parte alícuota de la muestra a analizar.

2^a.- Los errores absolutos de la técnica filtrando 200 ml. (columna 2^a) son iguales o mayores que filtrando 100 ml. (columna 3^a) y de signo positivo, lo que interpretamos como que los más reales son los resultados obtenidos filtrando 200 ml.

3^a.- Existe el problema de la homogeneidad de la muestra, que puede proporcionarnos errores apreciables, dando resultados erróneos en mayor cuantía cuanto menor es el volumen con que trabajamos. Veamos para ello los datos de la columna 4^a, que representa los mg/l., obtenidos filtrando 50 ml. que son errores absolutos tan altos que nos impiden considerar la posibilidad de afinar la medida manejando este volúmen. En los errores relativos correspondientes (columna 7^a) vemos que todos tienen varias unidades del primer orden decimal, lo que hace que no sean comparables estas medidas con las de 100 ml. (columna 5^a) o las de 200 ml. (columna 6^a), en que las unidades de estos errores son de segundo orden.

4^a.- Independientemente de lo anterior, todos los errores absolutos de la filtración de 50 ml. son negativos, lo que nos demuestra que son errores por defecto y por lo tanto para eliminarlos sería absolutamente necesario conseguir una homogeneidad perfecta de la muestra, así como buscar otras técnicas,

de medida de volúmen y pesada, más precisas, con lo que nos iríamos a un método distinto del que estamos estudiando.

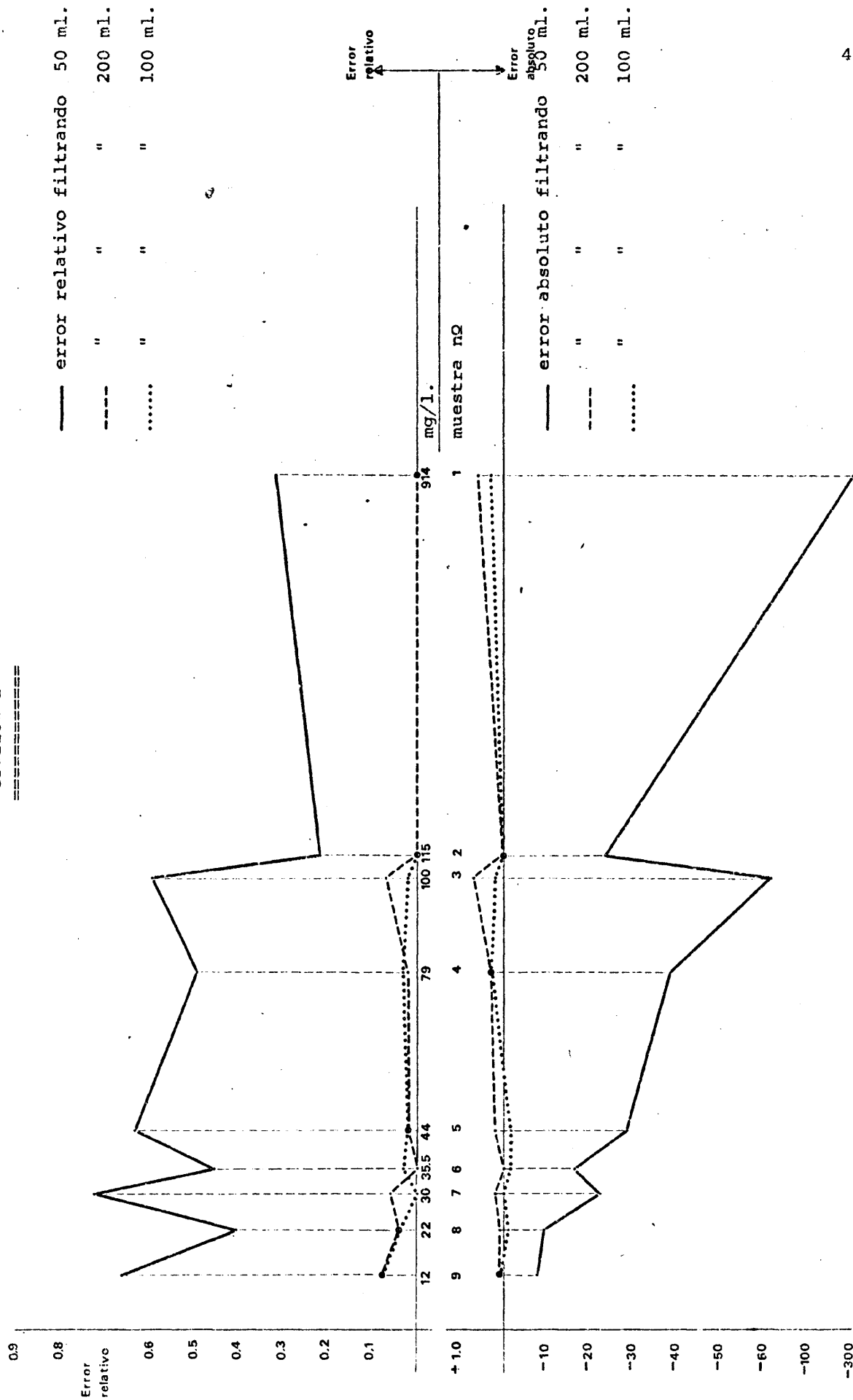
5^a.- Los errores absolutos de las medidas obtenidas filtrando 100 y 200 ml., están dentro de los standards admitidos, luego podemos considerar, que en principio, las técnicas son comparables entre sí y con la de la filtración de 1000 ml. por papel de filtro

No realizamos ahora tratamiento matemático, ya que lo haremos en el apartado III.2.1. con mayor número de muestras, donde además presentamos la discusión del método, con las dos variantes de filtración, por papel y por membrana.

6^a.- Considerando las observaciones anteriores llegamos al siguiente resumen:

- a) Descartamos los ensayos con 50 ml.
- b) Aceptamos con reparos los ensayos con filtraciones de 100 ml., puesto que si bien los resultados están dentro de las desviaciones standards admitidas, también mantienen algunos errores absolutos negativos que nos indican resultados por defecto que, insistimos, aún dentro de los límites del error, desvirtúan la aplicabilidad de la membrana en la retención absoluta de los sólidos presentes, debido a que la homogeneidad de la muestra afecta a veces en este volúmen.
Por otro lado se ve que la filtración de 200 ml., nos proporciona en general mayor error absoluto, lo que en nuestro caso significa que estamos determinando una cantidad mayor de sólidos en suspensión y por lo tanto, con estos volúmenes nos estamos acercando a los valores reales de sólidos presentes.
- c) Los volúmenes de muestra que se deben filtrar de

Gráfica 1ª



pendarán de las características y cantidad de la materia en suspensión aunque en general, a la luz de las experiencias realizadas recomendamos hacer 10 con 200 ml., o bien estimarlo por el resultado de un ensayo previo orientativo, y desde luego de pendiendo de lo factible que resulte homogeneizar la muestra. Si es facilmente homogeneizable, filtrar 100 ml. es suficiente.

Esto que queda explicado en la gráfica 1^a donde se representan en eje de abscisas los valores en miligramos que corresponde a cada muestra y en ordenadas los valores del error relativo, en la parte superior, y del error absoluto, en la parte inferior.

La línea continua representa el error relativo y absoluto obtenidos en la filtración de 50 ml.

La línea de puntos lo mismo que la línea anterior para 100 ml. y en línea de trazos igual, para la filtración de 200 ml.

Claramente se aprecia que 50 ml. están muy lejos del eje de las x que por otra parte representan los valores tomados como patrón, mientras las rectas de los errores de 100 y 200 ml. son bastante comparables. Se observa que a partir de 35,5 mg. vamos hacia inferiores, y que los errores relativos sufren una alteración en la concordancia de ambos para aumentar a medida que desciende el valor de la materia en suspensión.

III.1.4.) Elección del soporte de filtración

Una vez hemos decidido el volumen de la muestra a

filtrar que nos da resultados fiables y reproducibles, debemos decidir sobre qué base va a colocarse la membrana.

Esta decisión se basa en la conveniencia de utilizar vacío o presión, y en disponer de la mayor superficie filtrante posible.

La membrana de éster de celulosa elegida soporta grandes presiones, del orden de los 20 Kg. cm², con la condición de que la misma esté apoyada. La base de apoyo puede ser elegida entre los diversos aparatos que ofrecen los fabricantes: vidrio fritado, plástico en forma de rejilla, malla de acero, acero teflonado, vidrio fritado teflonado, etc. Todos ellos permiten que la membrana apoye y resista la presión sin ruptura.

Los aparatos a presión son cerrados, de acero, difíciles de limpiar, pesados de manejo y no están graduados. Por otra parte requieren una fuente de presión que no es corriente en la mayoría de los laboratorios.

La fotografía 1^a nos muestra cuatro soportes de filtración:

El soporte A es el de plástico que con más asiduidad se ha empleado en este trabajo y que se describe en este apartado. El soporte B está construido en vidrio y la base sobre la que se apoya la membrana está rodeada por un anillo teflonado, para evitar que la membrana se adhiera al vidrio, tiene una superficie de filtración menor que la anterior. El soporte C es de acero inoxidable y tiene una superficie de filtración aún menor que la anterior. El soporte D trabaja a presión como puede observarse en el embudo que está colocado sobre la mesa detrás de la base, que en lugar de ser abierto como los tres anteriores, presenta una salida de arriba para adaptar una

goma conectada al aparato de presión; este soporte tiene una superficie de filtración ligeramente superior al C y al B, pero inferior al A.

Sobre estas bases, soportes de filtración, es sobre las que se colocan las membranas filtrantes para realizar el proceso.

La superficie máxima filtrante que ofrecen estos aparatos de filtración con membrana de 47 mm. de diámetro, es de $11,3 \text{ cm}^2$.

Los aparatos que trabajan en vacío, pueden ser también de acero inoxidable, vidrio o plástico, con independencia de la rejilla base-soporte que puede ser de los materiales antes enunciados.

Estos filtros de vacío, que son los que hemos elegido, son abiertos por su parte superior, es decir en forma de embudo, livianos, cómodos de manejo y fáciles de limpiar.

El elegido para realizar este trabajo es un sistema que consiste en un depósito graduado, sobre el que se adapta un anillo central que lleva como soporte de filtración una rejilla de plástico. Sobre este anillo se coloca, a rosca, un embudo que sirve para recibir la muestra y que también se encuentra graduado.

Este aparato, de plástico transparente en su totalidad, permite seguir el proceso de filtración. Dispone asimismo de una tapa para el caso de tener que cerrar la parte superior, lo que permite aprovechar este sistema en el conteo de partículas, ya que dicha tapa impide que caiga de la atmósfera polvo que en ella se encuentra. La superficie de filtración que ofrece este sistema es de $13,8 \text{ cm}^2$ y es por lo tanto el filtro que más superficie aprovecha de la membrana de 47 mm. de diámetro.

Para realizar el trabajo "in situ" debemos obtener el vacío en el campo, lo cual es posible con el sistema manual. (fotografía 2^a y 3^a)

Para comprobar si la elección del aparato y soporte ha sido correcta hemos realizado una serie de ensayos cuyos resultados figuran en la tabla VI.

Como fuente de vacío hemos utilizado trompa de agua o bomba a una depresión de 500 mm. de mercurio.

Como fuente de presión hemos utilizado bomba a 1,5 Kg.

La membrana empleada en ambos casos es la de 0,45 μ m. El aparato de filtración en vacío es el de plástico descrito anteriormente que ofrece un soporte para filtración útil de 13,8 cm² y el aparato de filtración para presión es el (d de fotografía 1) que nos ofrece un soporte de filtración útil de 11,3 cm².

Las experiencias se han realizado con siete muestras distintas y filtrando 200 y 100 ml. de cada muestra y por cada sistema, habiéndose encontrado los siguientes tiempos de filtración en minutos y segundos.

TABLA VI

=====

Datos obtenidos para comprobar si la elección de soporte y aparato de filtración ha sido la más conveniente. Representa esta tabla los tiempos de filtración en minutos y segundos de siete muestras de agua en las condiciones que se indican.

Nº de muestra:		1	2	3	4	5	6	7
200 cc. filtrados	Con trompa de agua soporte plástico	120'	36'	51'	115'	92'	98'	120'
	Con bomba de vacío a 500 mm. de Hg. soporte de plástico	120'	20'	50'	102'	105'	90'	120'
	Con bomba de presión a 1,5 Kg. soporte de acero	120'	11'	36'	57'	72'	62'	120'
Nº de muestra:		1	2	3	4	5	6	7
100 cc. filtrados	Con trompa de agua soporte de plástico	1'40"	1'20"	1'30"	1'40"	2'30"	2'50"	3'
	Con bomba de vacío a 500 mm. de Hg. soporte de plástico	1'30"	1'	1'20"	1'40"	2'	2'30"	2'40"
	Con bomba de presión a 1,5 Mg. soporte de acero.	1'20"	1'	1'10"	1'30"	2'	2'40"	2'40"

De la observación de los datos de la tabla VI se deduce que para 100 ml. de filtrado, las diferencias de tiempo no son apreciables y por lo tanto a escala de laboratorio podemos trabajar indistintamente con trompa de agua o con bomba de vacío, siendo indiferente los milímetros de depresión, para aguas exentas de coloides, toda vez que la eficacia de la mem

brana no es afectada; el sistema de vacío tiene asimismo la ventaja de que trabaja en las mismas condiciones, en el laboratorio que en el campo, ya que en este caso, con un dispositivo de vacío manual, podemos trabajar en la misma orilla del río, conforme veremos más adelante. (fotografía 2^a y 3^a).

III.1.5.) Uso de la filtración previa

De forma análoga a como se ha hecho en la terminología anglosajona y francesa, emplearemos en este trabajo la palabra prefiltro, ya que en español carecemos de la que corresponde para denominar un filtro que efectúa su función previamente a otro, al mismo tiempo, con el mismo líquido filtrante, y colocado en el mismo aparato.

Para volúmenes superiores a 100 ml., en algunas ocasiones, dependiendo de la cantidad y de la calidad de sólidos en suspensión, el tiempo empleado es muy grande o bien la colmatación es muy rápida.

Con el fin de prolongar la vida de la membrana, es decir filtrar más mililitros, o para reducir el tiempo del filtrado, se suele utilizar el prefiltro.

Prefiltración es la operación que consiste en eliminar, previamente a la filtración, las partículas más gruesas.

El prefiltro deberá utilizarse en el mismo proceso de la filtración, sobre la membrana, es decir, no como proceso independiente. Se debe montar sobre el mismo aparato, encima justamente de la membrana filtrante, quedando ésta aprisionada entre la rejilla de plástico, que le sirve de soporte, y el prefiltro, adosado a su parte superior.

Deben de usarse prefiltros inertes, es decir de fibra de vidrio, previamente pesados. El prefiltro de fibra de vidrio no debe de perder peso después de haber sido sometido a 550° C. durante 15 minutos.

Para estudiar la acción del prefiltro, así como su posible utilización en las técnicas que vamos a investigar hemos experimentado la posibilidad de aumentar volúmenes de filtración y reducir tiempos de filtrado, utilizando un prefiltro. Para ello hemos empleado el tipo AP40, que, ensayado en el laboratorio, cumple las condiciones exigidas por nosotros.

En la tabla VII se muestran los resultados obtenidos filtrando agua de la red de Madrid con prefiltro y sin él, utilizando diversas membranas, con el fin de comparar volúmenes y tiempo de filtración hasta colmatarse.

TABLA VII

=====

Volúmenes filtrados, tiempo de colmatación y velocidad de filtración obtenidos en membranas de tamaño de poro diferente, hasta su colmatación

AGUA DEL GRIFO MEMBRANA 47 mm. Ø	FILTRACION HASTA COLMATAR					
	CON PREFILTRO			SIN PREFILTRO		
	Litros	tiempo	ml/min	Litros	tiempo	ml/min
SC (8 micrómetros)	5,0	50'	100	1,2	12'	100
SS (3 micrómetros)	4,0	115'	34,78	0,9	20'	30
HA (0,45 micrómetros)	1,2	480'	2,5	0,3	86'	3,4
GS (0,22 micrómetros)	0,05	890'	0,05	0,007	142'	0,04

De la observación de los datos de la tabla VII se deduce que utilizando el prefiltro los volúmenes del filtrado antes de la colmatación son muy superiores.

A pesar de esto, el uso del prefiltro no es siempre recomendable, por exigir su utilización una pesada más.

Por otra parte, siempre que obtengamos con la membrana HA los 100 ml., que como hemos comprobado (III.1.3.) son necesarios como mínimo para aplicar la técnica que investigamos, no necesitaremos realizar la prefiltración.

III.1.6.) Capacidad de retención

Otra comprobación del comportamiento de las membranas que hicimos en los estudios previos consistió en comparar la capacidad de retención de diversas membranas.

En este ensayo hemos mantenido constante, los ml. de muestra (100 ml.).

6 gr. de un suelo en polvo, recogido en el campo, se calcinan y se tratan con nítrico, lavando y desecando a continuación. Después de emulsionarlo por agitación en agua destilada, se filtró por membrana de 0,45 m. Se hizo nuevo tratamiento similar al anterior, del residuo obtenido sobre la membrana; finalmente, tras lavado y desecado, se pesaron las cantidades indicadas en la columna 1 de la tabla VIII. Dichas cantidades son añadidas a 1000 ml. de agua destilada (2^a columna) de la cual se extraen 100 ml., después de haber agitado vigorosamente. Cada fracción de estos 100 ml. contiene los miligramos de suelo tratado que se indica en la 3^a columna. Estos 100 ml. se mezclan con los ml. de agua de dilución indicados en la 4^a columna de la citada tabla que se indican en la 5^a columna;

la 6^a columna nos proporciona la concentración en porcentajes y con estas diluciones es con las que finalmente realizamos el filtrado. La pesada final la realizamos según la técnica del apartado III.2.

TABLA VIII

=====

Datos de la dilución con que se prepararon seis muestras de concentración diferente de sólidos en suspensión, que posteriormente fueron filtrados y retenidos por la membrana

1º	2º	3º	4º	5º	6º	7º
	ml. de muestra	mg. en estos ml. de muestra	ml. de H ₂ O de dilución	ml. totales de muestra diluida y filtrada	% concentra ción en los ml. totales	mg. en membrana
2.500	100	250	0	100	100 %	249,1
1.250	100	125	100	200	50 %	124,8
250	100	2,5	900	1.000	1 %	2,4
125	100	1,2	1.900	2.000	0,5%	1,1
50	100	0,5	4.900	5.000	0,2%	0,4
25	100	0,2	9.900	10.000	0,1%	0,2

El error absoluto de cada filtración es obtenido por diferencia entre la columna 3^a, miligramos en 100 ml. de muestra preparada y la 7^a, miligramos en la membrana, resultando los valores de la tabla IX.

TABLA IX
=====

Errores absoluto y relativo de cada filtración

mg. retenidos en membrana HA	249,1	124,8	2,4	1,1	0,4	0,2
error absoluto	0,9	0,2	0,1	0,1	0,1	0,0
error relativo	0,003	0,002	0,042	0,90	0,250	0
% e_r	0,3	0,2	4,2	90	25	0

De los datos de la tabla IX se observa que los errores relativos van aumentando, a medida que desciende el valor de los mg. presentes en la muestra, hasta llegar a valores inferiores de 1 mg. en los que nuevamente desciende; en el caso inferior de 0,2 mg., este valor está dentro de la cota superior del error absoluto de la balanza utilizada que en dos pesadas supone $\pm 0,2$ mg y efectivamente, los errores absoluto y relativo de la tabla IX, para este valor, son cero.

Los errores relativos producidos por falta de retención de la membrana son del tercer orden decimal para cantidades de 100 mg. de sólidos en suspensión retenidos aproximadamente y de segundo orden decimal para valores comprendidos entre 100 mg. y 1 mg., lo que nos indica que el error cometido en la filtración con membrana es inferior al de la balanza,

que es de primer orden decimal, por lo que podemos considerar como cierto el 100% de retención teórica de la membrana.

III.1.7.) Incineración de la membrana

Al calentar la membrana a 125° C. aproximadamente, empieza a sufrir un proceso de fusión, tostándose paulatinamente y destruyéndose sus poros, para sufrir una ignición violenta aproximadamente a 200° .

Los residuos de esta ignición se calcinan al llegar a 700° , dejando (según los fabricantes) algunos microgramos de cenizas residuales.

Este hecho se ha comprobado en el laboratorio, incinerando 10 membranas juntas en crisol, previamente tarado, no habiendo encontrado diferencia de peso, a la décima de mg.

III.1.8.) Peso de las membranas

Según lo anterior, para realizar un análisis gravimétrico a calcinación de sólidos en suspensión, no necesitaremos conocer el peso de las membranas, ya que no influye en la pesada final.

Esto no sucede cuando queremos determinar a desecación los sólidos en suspensión donde es necesario conocer el peso, ya que la pesada con el residuo que se ha depositado en su superficie se realiza después de desecar en estufa a 110° durante 2 horas, y a esta temperatura, la membrana se encuentra intacta por lo que habrá que descontar el peso de la misma para conocer los sólidos en suspensión, a desecación.

Según las características del fabricante, la membrana tipo HA pesa $4,9 \text{ mg/cm}^2$, y como según el mismo fabricante, su diámetro es de 47 mm., el peso de la membrana es de 84,9 mg.

El extractable máximo es del 2,5% (extractable es la masa de la membrana que es arrastrada por el agua que se filtra) afectando solamente a la masa filtrante correspondiente a la superficie de filtración, es decir a $13,8 \text{ cm}^2$ y como su peso es de 67,6 mg. el 2,5% equivale a 1,7 mg. de posible pérdida de peso.

Si descontamos de los mg. totales, este máximo extractable, obtenemos que el peso teórico de la membrana es igual a 83,2 mg.

Para comprobar en el laboratorio los datos anteriores se pesaron diez membranas separadamente y luego todas juntas, obteniendo los siguientes resultados:

. Membrana a	87,8 mg.
. Membrana b	87,7 mg.
. Membrana c	85,3 mg.
. Membrana d	86,2 mg.
. Membrana e	86,0 mg.
. Membrana f	87,7 mg.
. Membrana g	86,3 mg.
. Membrana h	85,3 mg.
. Membrana i	88,2 mg.
. Membrana j	87,0 mg.
	<hr/>
	867,5 mg.

Pesadas juntas dieron un resultado de 1025,2 mg.

Ante la discrepancia de estos resultados, se repitieron las pesadas con otras membranas, obteniendo igualmente resultados con grandes errores. Para evitarlos se pensó en que la presencia de carga electrostática de las membranas falseaban los resultados. Con el fin de eliminar esta causa de error o

sea la atracción electrostática entre la membrana y el platillo de la balanza, se colocó debajo de dicho platillo una fuente de emisión de partículas alfa, en nuestro caso una pastilla de plutonio capsulado por Nuclear Products. Corp., E. Monte (California) denominada con el nombre comercial de "static matic".

Con el fin de evitar el uso de la fuente radiactiva, ideamos conectar la cruz de la balanza con una toma de tierra de un enchufe de laboratorio. A la misma toma de tierra conectamos una espátula metálica, la cual pasamos repetidas veces por ambas superficies de la membrana, colocada sobre el platillo. La pesada obtenida en estas condiciones también era reproducible, o sea que se demostró que la membrana por este procedimiento pierde también su carga electrostática y que no es preciso someterla al tratamiento de la fuente radiactiva.

Las mismas membranas anteriores, después del tratamiento de la espátula, dieron los siguientes resultados en la pesada:

. Membrana a	84,6 mg.
. Membrana b	85,1 mg.
. Membrana c	85,0 mg.
. Membrana d	84,4 mg.
. Membrana e	84,6 mg.
. Membrana f	84,7 mg.
. Membrana g	85,2 mg.
. Membrana h	84,5 mg.
. Membrana i	84,8 mg.
. Membrana j	84,6 mg.
	<hr/>
	847,5 mg.

Pesadas juntas dieron 847,2 mg.

La comprobación del extractable se realizó mediante ensayo con agua desionizada y filtrada por membrana de 0,22 μ m., para que no dejase sólidos en suspensión al pasar por la de

0,45 μ m. La pérdida de peso de la membrana, variable para 100 ml. estaba siempre comprendida en el intervalo de 0,5 a 0,7 mg.

Como se puede apreciar, este valor resulta bastante inferior de lo que debería de representar el 2,5% que da el fabricante y ello lo explicamos por el hecho de que los 100 ml. que pasan por la membrana no son suficientes para llegar a la extracción máxima, y a que todas las aguas no tienen la misma capacidad de extracción.

Cálculo de errores:

Discusión:

En las operaciones enumeradas anteriormente encontramos que la suma de los valores parciales de las diez membranas resultan:

$$(a \pm b \pm c \dots \pm j) = 847,5 \pm 1,0 \text{ mg. } \text{ó sea que la media es de } 84,75 \text{ para cada membrana con un error de } \pm 0,1 \text{ mg.}$$

De la pesada con diez membranas juntas

$$(a, b, c \dots j) = 847,2 \pm 0,1 \text{ mg. con una media de } 84,72 \text{ para cada membrana con un error de } \pm 0,1 \text{ mg.}$$

De lo que se deduce que en ambos casos el peso de la membrana es igual a $84,7 \pm 0,1$.

Al considerar el extractable debemos restar del peso anterior entre $\pm 0,5$ y $0,7$ mg; con lo que debemos restar un valor mínimo de $0,4$ mg. ó máximo de $0,8$ mg. El error absoluto sería de $\pm 0,2$ mg. de un valor medio a restar de $0,6$ mg. con lo que queda que el peso medio de la membrana es

$$(84,7 \pm 0,1) - (0,6 \pm 0,2) = 84,1 \pm 0,3 \text{ mg.}$$

después de filtrar 100 ml. de agua.

Resumen:

- No se precisa ningún peso de la membrana en los ensayos que hay que incinerar la misma, ya que el peso de las cenizas es despreciable.
- En aquellos en que precisamos el valor de sólidos a desecación tendremos que pesar previamente.
- En los casos en que no influye en el resultado un error absoluto de 1,3 mg., lo que veremos en el apartado III.2.1., se tomará 84 mg. como peso de la membrana.

III.1.9.) Filtros apareados

En las medidas muy sensibles, para las que además de conocer el peso de la membrana sea preciso determinar el peso verdadero de la membrana después de filtrar, es decir deducido el extractable, utilizaremos el sistema de filtración con membranas apareadas.

El proceso consiste en que las dos membranas se colocan una sobre la otra en el soporte filtrante y el agua que atraviesa la primera, también atraviesa la segunda, por lo que el extractable será el mismo para ambas membranas, sufriendo ambas la misma pérdida de peso.

Este tipo de filtración puede utilizarse solamente con muestras de agua que no contengan partículas menores de $0,8 \pm 0,05 \mu\text{m.}$, o que estos no interesen al ensayo, ya que las membranas apareadas, solo se fabrican con este tamaño de poro.

La primera membrana ha retenido los sólidos en suspensión y la segunda sirve para destarar, al final del proceso de secada en estufa, el peso de la primera, que se pesa después de desecar, con los sólidos retenidos en su superficie.

III.1.10.) Ensayos previos frente a los reactivos utilizados

Una vez realizados los estudios previos indicados anteriormente y que corresponden al comportamiento de las membranas respecto a la materia en suspensión retenida conviene ahora conocer dicho comportamiento respecto a la calidad del filtrado, y para ello veamos como se comporta la membrana frente a los reactivos utilizados en la determinación de la demanda química de oxígeno, así como de la demanda bioquímica de oxígeno.

III.1.10. a) Determinación de la oxidabilidad química del extractable

Por una parte, la membrana puede reaccionar con reactivos que utilicemos para la determinación de la oxidabilidad de los sólidos retenidos, y por otra, el extractable de la membrana se encuentra presente en el filtrado y también puede aportar alguna interferencia en su valoración con el reactivo correspondiente.

Siguiendo el método tradicional para determinar la oxidabilidad al permanganato, 0,01N, técnica analítica de que se tratará en el apartado III.4. hemos encontrado los siguientes valores medios para el agua de dilución:

.agua desionizada.....	0,7 mg/l de O ₂ (DQO)
.agua desionizada y filtrada por membrana HA.	1,7 mg/l de O ₂ (DQO)

Esto nos indica que el extractable de la membrana presenta una oxidabilidad al permanganato, del orden de un mg/l.

III.1.10.b.) Determinación de la oxidabilidad química de la membrana

Este ensayo previo fué realizado para comprobar si

podíamos determinar la oxidabilidad de los sólidos en suspensión, con independencia de la del agua filtrada.

Resultó que el reactivo no ataca a la membrana de manera uniforme, debido a que mientras una cara de la membrana está en presencia del reactivo, la otra está parcialmente recubierta por los sólidos en suspensión que tenía la muestra filtrada.

Los ensayos fueron realizados de la siguiente manera:

- 1º.- La muestra es homogeneizada en el laboratorio.
- 2º.- Obtenemos de la misma dos volúmenes iguales.
- 3º.- Con un volumen determinamos la D.Q.O. por el método usual, del permanganato.
- 4º.- Con el otro volumen, filtrado por membrana
 - a) determinamos la D.Q.O. (permanganato) del filtrado (teniendo en cuenta la oxidabilidad del extractable).
 - b) determinamos la D.Q.O. (permanganato) de los sólidos en suspensión sobre la membrana.
- 5º.- paralelamente determinamos la D.Q.O. (permanganato) de la membrana sola, en las mismas condiciones del ensayo, para conocer "el fondo" que iba a introducir en la determinación 4º. b. anterior.

Los resultados demostraron la presencia de un error siempre por defecto, que no es reproducible y que no tiene relación con los volúmenes filtrados, ni con la cantidad y naturaleza de los sólidos en suspensión presentes en la muestra.

El fenómeno anterior es explicado como propio e inherente a la membrana, es decir, que al estar recubierta una de sus caras por la materia en suspensión adherida a su superficie, no ofrece zona de ataque uniforme a los reactivos e impide que estos actúen con la misma eficacia en todas las ocasio

nes, demostrado en algunos ensayos durante la ebullición, observándose que el permanganato ataca desigualmente la superficie de la membrana, ya que ésta no cambia uniformemente de color a lo largo del tiempo de ataque.

Otras veces la costura de sólidos en suspensión retenidos sobre la membrana, se levanta durante la ebullición, y se observa cómo el permanganato ataca más rápidamente a la costura, al tiempo que lo hace a la superficie de la membrana que ha quedado libre al separarse la capa de sólidos retenidos.

Con el fin de conocer más a fondo el efecto mecánico de la superficie reaccionante de la membrana, troceamos varias por separado y determinamos su D.Q.O. (permanganato) resultando una media de 56,9 mg/l. de oxígeno por cada membrana.

Lo anterior representa diez unidades por encima del valor que se obtenía con membrana entera, siendo de tener muy en cuenta, toda vez que el espesor de la membrana, como sabemos, es muy pequeño, del orden de 150 micrómetros como máximo.

Repetidos los ensayos anteriores empleando como oxidante dicromato potásico 0,1N, encontramos asimismo respuestas dispares sin que guarden relación entre sí ni con las anteriores, e incluso trozos de membranas partidas por la mitad o cuarteadas han dado resultados equivalentes a enteras, cuando hemos obtenido las DQO de sus mitades o cuartas partes por separado.

Resumen:

- a) La membrana reacciona incompleta y desigualmente con los reactivos oxidantes.
- b) Cuando la membrana se trocea, el aumento de superficie que representa las paredes de los cortes, es suficiente para incrementar activamente la acción del reactivo, dando valores más altos y no comparables con los de la membrana entera, o diversos trozos entre sí.

- c) Cuando la membrana está recubierta por la capa de sólidos en suspensión retenidos, la reacción tampoco es uniforme, ni reproducible.
- d) La membrana puede utilizarse para estudiar la oxidabilidad química de la muestra de agua filtrada por ella;
- e) La limitación de la membrana para este ensayo está en que no puede utilizarse para estudiar la oxidabilidad química de los sólidos en suspensión en el agua.
- f) El error admitido del método (53) permite no tener en cuenta la oxidabilidad del extractable para aguas con valores superiores a 10 mg/l. de oxígeno.
- g) Cuando se quiera determinar la D.Q.O. de los sólidos en suspensión habrá que hacerla por diferencia entre la D.Q.O. de la muestra agitada sin filtrar y la de la filtrada.

III.1.10.c.) Determinación de la Demanda Bioquímica de Oxígeno de la membrana

Como en el caso de la D.Q.O. se realizaron los correspondientes ensayos previos relativos a la DBO_5 , para conocer si la membrana, por razón de los reactivos empleados, afectaba al resultado de DBO_5 . Hicimos 35 ensayos con membranas sumergidas en aguas de dilución de DBO_5 conocida, encontrando que daban un consumo medio de 0,6 mg/l. de DBO_5 , por lo que tomamos este dato como valor medio para la membrana.

El extractable tampoco afectó a los resultados, en 35 ensayos similares al caso anterior.

Dentro de los valores de la DBO_5 hablar de 0,6 es equivalente a hablar de cero, puesto que los errores del método

do alcanzan a valores admitidos universalmente de hasta el 20 ó el 30 %.

Precisamente como resultado de la admisión de estos errores en la determinación de la DBO_5 , las normas ASTM de noviembre del 74 eliminaban este ensayo para las aguas industriales y efluentes urbanos, recomendando sustituir el mismo por la Demanda Química de Oxígeno y el del Carbono Total, la cual, por otra parte es discutible.

En esta investigación estudiamos nuevos aspectos de la determinación de la DBO_5 .

En efecto las membranas aportan una posibilidad de estudiar la DBO_5 , tanto del agua filtrada por membrana como de la materia en suspensión presente en la misma dato significativo dentro de la problemática de los análisis de las aguas contaminadas, como veremos más adelante.

Resumen:

- a) La DBO_5 de la membrana (0,6 mg/l. de oxígeno) es despreciable, lo que nos indica que el compuesto de que está constituida la membrana es difícilmente biodegradable.
- b) Por lo anterior, la DBO_5 del filtrado y de la materia en suspensión retenida no es afectada por la membrana, ni por el extractable.
- c) La membrana por lo tanto puede ser muy útil para realizar las determinaciones de DBO_5 tanto del filtrado como de los sólidos en suspensión, por permitir realizarlas por separado con cada una de las dos fases presentes en el agua, evitando posibles interferencias entre ellas, aportando un conocimiento más concreto de cada una de dichas fases: sustancias disueltas y sólidos en suspensión.

III.2.) Sólidos en suspensión

Según la clasificación de tamaño que hemos visto en el apartado II.3., con membrana únicamente se escapará a nuestra observación la ultra-arcilla, con ventajas sobre el papel de filtro que deja pasar fracciones de limo y arcilla.

Por todo ello, en el método tradicional estamos cometiendo un error aparentemente accidental, que está fuera de nuestro alcance el controlarlo, y que depende de la proporción de partículas de tamaño comprendido en estas dimensiones pequeñas, de la cantidad de sólidos en suspensión presentes y de la estructura del papel de filtro empleado para valorar la muestra.

El método normalmente empleado para estudiar los só-lidos en suspensión es filtrando un litro del agua problema a través de papel de filtro de cenizas conocidas y calcular la materia en suspensión por pesada tras incineración del filtro con los sólidos retenidos.

Este método es el recomendado por Journal United States Geological Survey, según norma que publica en 1969 en Techniques of Water Resources Investigation y es el que se sigue generalmente en el Centro de Investigaciones del Agua.

Revisemos la técnica experimental, para buscar en ella los posibles errores.

En esencia consiste en lo siguiente:

La muestra recibida en el laboratorio se agita con el fin de homogeneizarla y de dicha muestra agitada se mide con una probeta 1 litro del agua problema.

Se coloca un papel de filtro, de cenizas conocidas, (0,00020 grs.) con un diámetro de 15 mm., sobre un embudo de vidrio que a su vez está colocado sobre la boca de un matraz

para que recoja el filtrado.

Sobre el papel de filtro se va añadiendo paulatinamente un litro de agua problema, hasta que por gravedad se filtra dicha cantidad, quedando retenidas en el papel la materia en suspensión del agua problema.

Una vez filtrado el litro de agua, se deposita el papel de filtro, con la materia en suspensión retenida, sobre un crisol de peso conocido a la décima de miligramo.

Se introduce en el horno a 700° C. durante 2 horas.

Se enfría dentro del horno el crisol hasta unos 200° C. y a continuación se introduce en un desecador hasta que alcanza la temperatura ambiente.

En este momento se pesa y por diferencia se conoce el peso original.

Si se desean conocer sólidos en suspensión a desecación, se realizan las operaciones similares al caso anterior, pero en estufa a 110° C. y pesando previamente el filtro.

En este caso el filtro debe de ser previamente desecado lo que se consigue introduciéndole durante dos horas en estufa a 110° , y dejándole enfriar en desecador.

III.2.1.) Estudio teórico de errores del método

Consideramos que los errores sistemáticos de los resultados de este ensayo, al filtrar por papel de filtro, son iguales que los aportados al filtrar por membrana, con excepción hecha de los errores que aportan las diversas medidas de volumen.

En cualquier caso los errores que se escapan a nuestro control son los accidentales, ya que para conocerlos tenemos que recurrir a la estadística y por lo tanto a gran núme-

ro de ensayos en paralelo de la misma muestra.

En la práctica no es posible realizar lo anterior con todas las muestras que lleguen al laboratorio y por lo tanto la membrana, al fijarnos el límite mínimo de la filtración, nos standariza la valoración.

Por ello nosotros hemos realizado largas series de ensayos con distintas muestras en paralelo, filtrando por membrana y por papel de filtro.

Enumeramos las posibles fuentes de error del ensayo para estudiar posteriormente cómo afecta cada una de ellas en los resultados:

Fuentes teóricas de error:

ACCIDENTALES ó INDETERMINADOS:

- 1 - Toma de muestra
- 2 - Homogeneizado de la muestra
- 3 - Filtrado por papel de filtro

SISTEMATICOS ó DETERMINADOS:

- 4 - Medida del volumen
- 5 - Filtrado por membrana
- 6 - Cenizas del papel ó de la membrana
- 7 - Pesada del crisol vacío
- 8 - Pesada del crisol con sólidos en suspensión

Descripción de cada fuente de error:

1) Toma de muestras: Afecta en el concepto de la representatividad de la muestra. Se minimiza normalizando la toma de muestra. No afecta a la marcha seguida en el laboratorio.

2) Homogeneizado de la muestra: Si se aprecia heterogeneidad, hay que realizar varios ensayos en paralelo y obtener medias, ó lo que es lo mismo recurrir a la estadística.

3) Filtrado por papel de filtro: Según sabemos, el

papel de filtro no tiene porosidad uniforme. Por la práctica de laboratorio sabemos que en muchísimas ocasiones hay que volver a verter sobre el embudo las primeras fracciones de un filtrado porque se aprecia turbio. Dejamos de volver a filtrar cuando apreciamos que el filtrado resulta claro, sin turbidez.

Nuestra apreciación puede fallar por el tamaño de las partículas y la cantidad de ellas, además de por su color, transparencia, o capacidad de flocular. El efecto "lupa" que produce el agua retenida en el balón del matraz favorece la apreciación, pero no olvidemos que es una apreciación humana, y el experimentador no está casi nunca pendiente únicamente de este filtrado, por lo que el error de apreciación es sensible. El ojo medio humano tiene un umbral de percepción de 40 micrómetros, lo que quiere decir que por debajo de esta cantidad no aprecia la presencia de partículas. Este fenómeno está perfectamente comprobado en este trabajo, con motivo de las investigaciones realizadas para medida y conteo de partículas descritas en el apartado III.3.; por ello, aunque por efecto lupa apreciemos con un cincuenta por ciento de aumento sobre su tamaño, es indudable que partículas de hasta 25 ó 30 micrómetros pasarán desapercibidos en el filtrado y por lo tanto puede que tampoco estén retenidas sobre el papel de filtro. El error por esta causa es imposible de determinar a priori, pues depende fundamentalmente del tipo de sólidos en suspensión, del grado de energía con que hemos homogeneizado, así como de las cargas eléctricas de las partículas que facilitan o no su floculación.

Por las experiencias realizadas con más de ciento cincuenta muestras, sabemos que la falta de retención del filtro se traduce en una magnitud medida por defecto, cuyo valor puede ir desde 0,1 hasta varios miligramos.

Este error indeterminado solo podría eliminarse del ensayo si adaptáramos un sistema de medida nefelométrica del filtrado para decidir a partir de que momento no debemos refiltrar, o bien filtrando con un filtro absoluto, que es lo que hacemos con este trabajo.

Si para 15 mg/l. de materia en suspensión se admite un error del método de un 5% (Standard Methods), es indudable que para las bajas concentraciones, a partir de 30 mg., es importantísimo eliminar el posible error del filtrado por papel. Por ser un error desconocido e imprevisible, no lo incluiremos en el cálculo previo que estamos haciendo de los errores del método. Dejamos consignada su importancia para discutir al final la magnitud de sólidos en suspensión a partir de la cual hay que tenerlo en cuenta. No hemos considerado la absorción de agua al final de la filtración por parte del papel y los sólidos retenidos, que al calcinar aportan como sólidos en suspensión las sales que se encontraban disueltas en el agua absorbida.

Para comparar los resultados utilizando papel o membrana en el ensayo, realizaremos también cálculos de errores teóricos estimando 1, 2 y 3 mg/l. de cotas de error absoluto en el filtrado por papel. Aparecen en las tablas X y XI.

4) Medida del volumen: Consideraremos dos casos: filtración por papel de filtro, en cuyo caso consideraremos medidos 1000 ml., o filtración por membrana, en cuyo caso consideraremos medidos volúmenes desde 100 ml., hasta 1000 ml.

Los errores absolutos cometidos en la medida del volumen, son de diversa índole. Deversos autores (45) coinciden en estimar los errores producidos por el material volumétrico en sí, los ambientales que corresponden fundamentalmente a la temperatura y al escurrido y finalmente a los errores produci

dos por el operador que por series de medidas con diversos operadores y en diversos tiempos también pueden estimarse.

Naturalmente los errores anteriores pueden ser discutidos en su cuantía, pero hemos indicado los valores que hemos estimado de más garantía con la aclaración de que las discrepancias que puedan aparecer sobre el número que aquí damos son muy pequeñas y desde luego no desvirtúan los cálculos posteriores por afectar estos tres tipos de errores a la medida de cualquier volumen y con valores muy aproximadamente iguales a los aquí expresados.

En el error de escurrido se tiene en cuenta que el matraz se enjuaga con una parte del agua ya filtrada.

4 - 1) Error debido a la medida de volumen. Muestra filtrada con papel de cenizas conocidas. Volumen 1000 ml.

En este caso el error de la medida es:

Error absoluto del matraz aforado	0,4 ml. en 1.000
Error absoluto de escurrido y Temp.....	0,3 ml. en 1.000
Error absoluto del operador.....	<u>0,3 ml. en 1.000</u>
Cota máxima de error absoluto.....	1,0 ml. en 1.000

er $\leq 0,001$ ó 0,1%

4 - 2) Error debido a la medida de volumen. Muestra filtrada con membrana. Volumen 100 ml.

En este caso el error de la medida es:

Error absoluto del matraz aforado	0,1 ml. en 100
Error absoluto de escurrido y temp.....	0,1 ml. en 100
Error absoluto del operador.....	<u>0,1 ml. en 100</u>
Cota máxima de error absoluto.....	0,3 ml. en 100

er $\leq 0,003$ ó 0,3%

Los resultados anteriores indican una desventaja

para la filtración por membrana por arrastrar un error relativo tres veces mayor aproximadamente.

Posteriormente veremos cómo no influye en los resultados esta diferencia, debido al orden de las cifras.

4 - 3) Error debido a la medida de volumen. Muestra filtrada por membrana. Volumen 200 ml.

En este caso el error de la medida es:

Error absoluto del matraz aforado	0,15 ml. en 200 ml.
Error absoluto de escurrido y temp.....	0,15 ml. en 200 ml.
Error absoluto del operador.....	<u>0,15 ml. en 200 ml.</u>
Cota máxima del error absoluto.....	0,45 ml. en 200 ml.

er $\leq 0,002$ ó $0,2\%$

4 - 4) Error debido a la medida de volumen. Muestra filtrada por membrana. Volumen 250 ml.

En este caso el error de la medida es:

Error absoluto del matraz aforado	0,15 ml. en 250 ml.
Error absoluto de escurrido y temp.....	0,20 ml. en 250 ml.
Error absoluto del operador.....	<u>0,15 ml. en 250 ml.</u>
Cota máxima de error absoluto.....	0,50 ml. en 250 ml.

er $\leq 0,002$ ó $0,2\%$

4 - 5) Error debido a la medida de volumen. Muestra filtrada por membrana. Volumen 500 ml.

En este caso el error de la medida es:

Error absoluto de matraz aforado	0,25 ml. en 500 ml.
Error absoluto de escurrido y temp....	0,25 ml. en 500 ml.
Error absoluto del operador.....	<u>0,20 ml. en 500 ml.</u>
Cota máxima de error absoluto.....	0,70 ml. en 500 ml.

er $\leq 0,001$ ó $0,1\%$

4 - 6) Error debido a la medida de volumen. Muestra filtrada por membrana. Volumen 1000 ml.

Cota máxima de error absoluto..... 1 ml. en 1000 ml.

er $\pm 0,001$ ó 0,1%

5) Filtrado por membrana: Al contrario del punto 3) y según lo escrito en el apartado III.1.6., la operación de filtrar a través de la membrana aporta un error despreciable comparado con los demás del método.

Al final de la filtración, la membrana no retiene agua absorbida ni los sólidos en suspensión tampoco, además de por su espesor tan fino y su diámetro pequeño comparado con el del papel, fundamentalmente porque como se trabaja en vacío, se deja la bomba succionando unos momentos al final de la operación, con lo que se deseca la membrana y la torta de sólidos en suspensión.

6) Cenizas del papel o la membrana: El papel gravimétrico de cenizas conocidas empleado, tiene según el fabricante un contenido en cenizas de 0,00020 grs.

La membrana según hemos visto en el apartado III.1.7. no aporta cenizas.

7) Pesada del crisol vacío: La balanza que utilizamos es de décima de mg. por lo cual aporta una cota de error absoluto de $\pm 0,1$ mg.

8) Pesada del crisol con los sólidos en suspensión después de calcinar: en la misma balanza el error absoluto que obtenemos es de $\pm 0,1$ mg.

9) Pesada del crisol con los sólidos en suspensión después de calcinar: En la misma balanza el error absoluto que obtenemos es de $\pm 0,1$ mg.

$$\text{El error relativo} \quad \frac{0,1}{P \text{ mg.}}$$

El denominador en este caso es el valor P en miligramos de los sólidos retenidos después de calcinar obtenidos por diferencia en la pesada correspondiente a las fuentes de error 7) y 8) obtenidos por la pesada del crisol vacío y con los sólidos en suspensión después de calcinar, con lo que el error absoluto de la pesada en el ensayo será de $\pm 0,2$ mg. y el relativo $\frac{0,2}{P \text{ mg.}}$ expresando el denominador los miligramos correspondientes a los sólidos, obtenidos en la pesada de la fuente de error 8) a la que habremos restado la de la 7).

En la tabla X exponemos un resumen de los errores teóricos que va a tener el método según los criterios enumerados en los apartados anteriores.

Para ello resumimos previamente las cotas de error utilizadas para confeccionar dicha tabla, según se especifica en los apartados a, b y c siguientes:

a) Error de pesada

Es constante para todos los volúmenes medidos.

El error absoluto de cada pesada es en nuestro caso de $\pm 0,1$ mg. ya que la balanza utilizada aprecia décimas de miligramo.

El error relativo lo será en función del valor en miligramos pesados, quedando de la siguiente manera:

$$E_a = \pm 0,2 \text{ mg.}$$

$$e_r \ll \frac{0,2}{P \text{ mg.}}$$

b) Error de medida de volumen

Se calculan estas cotas de error de acuerdo con los volúmenes que se han medido, tomando como datos los obtenidos en el punto 4 de este apartado, "Estudio teórico de errores",

quedando de la siguiente manera:

	e_a	e_r
100	$\pm 0,3$ ml.	0,3 %
200	$\pm 0,45$ ml.	0,2 %
250	$\pm 0,50$ ml.	0,2 %
500	$\pm 0,70$ ml.	0,1 %
1000	± 1 ml.	0,1 %

c) Cotas de error relativo correspondientes al resultado final expresado en mg/l.

Corresponderá a la suma de los errores relativos de los anteriores:

$$e'_{r_{100}} \leq 0,003 + \frac{0,2}{P \text{ mg.}}$$

$$e'_{r_{200}} \leq 0,002 + \frac{0,2}{P \text{ mg.}}$$

$$e'_{r_{250}} \leq 0,002 + \frac{0,2}{P \text{ mg.}}$$

$$e'_{r_{500}} \leq 0,001 + \frac{0,2}{P \text{ mg.}}$$

$$e'_{r_{1.000}} \leq 0,01 + \frac{0,2}{P \text{ mg.}}$$

Con el fin de prever el error del filtrado del papel de filtro, hemos calculado el efecto que produciría 1 mg., 2 mg., y 3 mg., de sólidos en suspensión que hubiera perdido el filtro al filtrar los 1.000 ml. por él; éste sería un error que

se habría producido accidentalmente por las razones apuntadas con anterioridad, que darían como resultado las siguientes cotas de error relativo:

$$e'_{r1.000+F} \leq 0,001 + \frac{0,2}{P \text{ mg.}} + \frac{1}{P \text{ mg.}} \quad e'_{r1.000+F} \leq 0,001 + \frac{0,2}{P \text{ mg.}} + \frac{2}{P \text{ mg.}}$$

$$e'_{r1.000+F} \leq 0,001 + \frac{0,2}{P \text{ mg.}} + \frac{3}{P \text{ mg.}}$$

En la cota de error de filtación se incluirá en la práctica el producido por falta de homogeneidad de la muestra.

T A B L A X

Errores de la pesada en función de los volúmenes medidos

[illegible]

- La columna 1.- Indica los millares de ejemplares en suscripción presentes en los volúmenes indicados en la primera fila.

Las columnas 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14 y 15.- Indican las cotas máximas de error absoluto para cada cantidad expresada en miligramas presentes en el volumen filtrado.

$$Z_0 = 0.7 \cdot \pi g.$$

Las columnas 3, 5, 7, 9, 11, 15 y 17.- Indican los errores relativos expresados en %, que corresponden a cada valor de miligramos presente en cada vial. Estos cálculos tomando como error absoluto los de las columnas pares.

T A B L A X I

Errores relativos de pesada

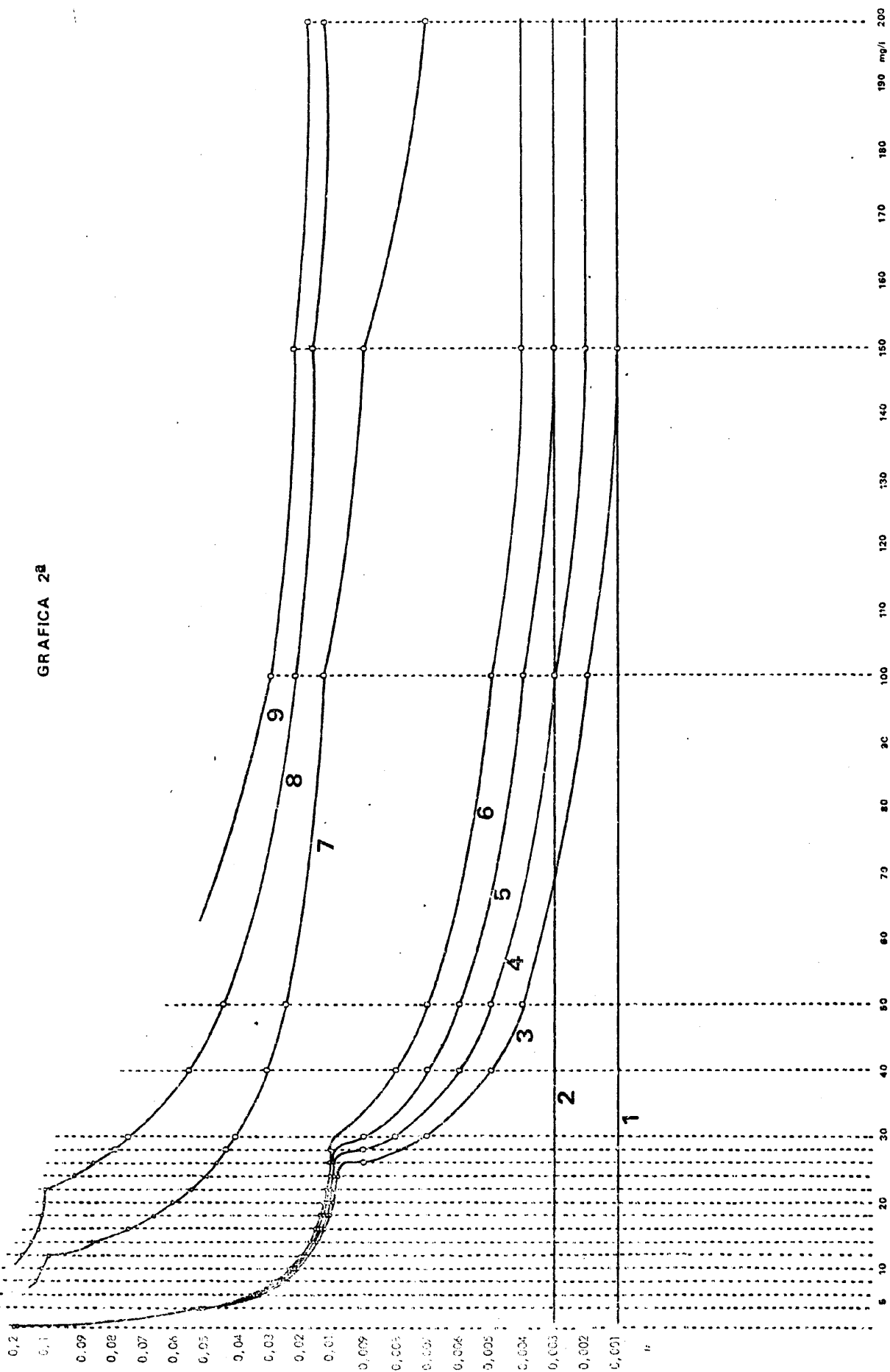
mg. (s.s.)	a $\frac{0,2}{\text{mg}}$	b $\frac{1}{\text{mg}}$	c $\frac{2}{\text{mg}}$	d $\frac{3}{\text{mg}}$	e $\frac{0,2 \div 1}{\text{mg}}$	f $\frac{0,2 \div 2}{\text{mg}}$	g $\frac{0,2 \div 3}{\text{mg}}$
200	0,001	0,005	0,010	0,015	0,006	0,011	0,016
150	0,001	0,007	0,014	0,020	0,008	0,015	0,021
100	0,002	0,010	0,020	0,030	0,012	0,022	0,032
50	0,004	0,020	0,040	0,060	0,024	0,044	0,064
40	0,005	0,025	0,050	0,075	0,030	0,055	0,080
30	0,007	0,033	0,067	0,100	0,040	0,074	0,107
28	0,007	0,036	0,071	0,107	0,043	0,078	0,114
26	0,008	0,038	0,077	0,115	0,046	0,085	0,123
24	0,008	0,041	0,083	0,125	0,049	0,091	0,133
22	0,009	0,045	0,091	0,136	0,054	0,100	0,145
20	0,010	0,050	0,100	0,150	0,060	0,110	0,160
18	0,011	0,055	0,111	0,167	0,066	0,122	0,178
16	0,012	0,062	0,125	0,187	0,074	0,137	0,199
14	0,014	0,071	0,143	0,214	0,085	0,157	0,228
12	0,017	0,083	0,167	0,250	0,100	0,184	0,267
10	0,020	0,100	0,200	0,300	0,120	0,220	0,320
8	0,025	0,125	0,250	0,375	0,145	0,275	0,400
6	0,033	0,167	0,333	0,500	0,200	0,367	0,533
4	0,050	0,250	0,500	0,750	0,300	0,550	0,800
2	0,100	0,500	1,000	1,500	0,600	1,100	1,600
1	0,200	1,000	2,000	3,000	1,200	2,200	3,200

La columna a) indica el error relativo final por pesada.

La columna b) indica el error relativo que supondría un error de 1 mg. en el filtrado.

Las columnas e), f) y g) representan la suma de los errores relativos que resultarían de darse los supuestos b), c) o d) respectivamente, con a).

GRAFICA 2B



Explicación de la gráfica 2^a.

Si llevamos los errores relativos de la tabla X y XI al eje de ordenadas de una gráfica en la que el eje de abscisas sean los miligramos/litro obtenidos, encontraremos lo siguiente.

La línea 1 es una recta que corresponde al e_r de la medida del volumen 1.000 ml. Es constante para cualquier valor de mg/l. presentes.

La línea 2 es una recta que corresponde al e_r de la medida del volumen 100 ml. Igualmente es constante.

La línea 3 es una curva que corresponde al e_r de la pesada final que ha sido obtenida previa filtración de 500 ó 1000 ml. Es la suma de los errores de 1 y 2.

Las líneas 4 y 5 son unas curvas que corresponden al e_r de la pesada final que ha sido obtenida previa filtración de 200 ó 250 ml.

La línea 6 es una curva que corresponde al e_r de la pesada final que ha sido obtenida previa filtración de 100 ml.

La línea 7 es la equivalente a la curva 4 si admitimos un error lineal de filtración de 1 mg.

La línea 8 es la equivalente a la curva 4 si admitimos un error lineal de filtración de 2 mg.

La línea 9 es la equivalente a la curva 4 si admitimos un error lineal de filtración de 3 mg.

De la observación de la gráfica 2^a, llegamos a las siguientes conclusiones:

- a) La curva 3 representa el límite mínimo de error que no podremos mejorar por ser instrumental, (salvo que mejoremos las medidas de peso y volumen)

- b) las curvas 7, 8 y 9 representan los límites mínimos de error, cometidos en el método tradicional al filtrar por papel, si se dan los supuestos de error de filtración de 1, 2 ó 3 mg/l. respectivamente.

Se pueden mejorar dichos límites mínimos de error, eliminando el error de filtración, es decir, usando filtros absolutos (membranas filtrantes).

- c) Para valores superiores a los 150 mg/l. todas las curvas tienden a ser paralelas entre sí y con el eje de las x, descendiendo el valor de los errores relativos muy lentamente a partir de 50 mg/l. hacia cantidades superiores.
- d) A la inversa del caso anterior, los errores relativos incrementan su valor muy deprisa, a partir de los 50 mg/l. hacia valores inferiores.
- e) Las curvas sin error de filtración (3,4,5 y 6) tienen a estabilizarse entre 30 y 20 mg/l., para nuevamente a partir de este valor aumentar, más rápidamente que antes, los valores de error relativo al disminuir los mg/l.
- f) Las curvas con error de filtración (7, 8 y 9), presentan la misma tendencia anterior, entre los mismos valores de mg/l., con tendencia a crecimientos más rápidos de los errores relativos a partir de los 50 mg/l. hacia valores inferiores.
- g) Que eliminar un error de la medida siempre es recomendable, por lo que si filtramos por membrana acercaremos las curvas 7, 8 y 9 a la 3 con cualquier valor de mg/l. presente.

- h) Que el efecto anterior será mucho más conveniente de producir para valores de 50 mg/l. hacia inferiores que hacia superiores.
- i) Que vistas estas consideraciones teóricas, parece oportuno contrastarlas con experiencias en el laboratorio, manteniendo todas las variables comunes, excepto la filtración y los volúmenes a filtrar.

El tratamiento de estos datos, así como el cálculo de los parámetros de las ecuaciones correspondientes a las curvas de la gráfica 2^a, se han realizado en el ordenador del Instituto de Automática Industrial del C.S.I.C.

III.2.2.) Experiencias en laboratorio

Las ciencias experimentales buscan valores verdaderos en sus investigaciones y para ello apoyan sus estudios en métodos de trabajo eficaces.

Los caminos que puede seguir el científico para aproximarse más a la realidad son dos: obtener nuevos métodos analíticos "experimentales o matemáticos", o bien mejorar el método existente.

En el caso que nos ocupa tratamos de mejorar el método existente.

Entre las muchas técnicas que pueden emplear para mejorar un método utilizaremos la de intercambiar un aparato o instrumento sospechoso por otro que realice la misma función, pero con más garantías de seguridad.

Los dos instrumentos aplicables en nuestro caso son: el papel de filtro tradicional y la membrana filtrante.

Ambos son similares en lo referente a la función que realizan, pero diferentes en cuanto al grado de precisión y exactitud que ofrecen.

Al medir la misma magnitud de sólidos en suspensión, intercambiándolos en el mismo método y bajo las mismas condiciones de trabajo, los resultados encontrados deben de guardar correlación y diferir entre sí en mayor valor absoluto que el error teórico que hemos calculado previamente para el método.

Con el fin de comprobar esta tesis hemos realizado ensayos paralelos con grandes series de muestras, cuyos resultados figuran en la tabla XII.

Detallamos previamente el método que hemos seguido:

Objeto

Determinación de los sólidos en suspensión en las aguas.

Principio

Consiste en retener por filtración sobre una membrana de ésteres de celulosa, los sólidos en suspensión en el agua. El método diferencia entre materia orgánica e inorgánica, por secado a 110°C . y calcinación a 700° . Con pesada posterior en ambos.

Alternativamente puede emplearse papel de filtro en lugar de membrana filtrante.

Material

a) Toma de muestras

- Frasco de plástico redondo de las siguientes dimensiones:
95 mm. de diámetro x 200 mm. de altura; 25 de diámetro in

terior de boca; altura de hombros 140 mm.; altura de cuello 40 mm.; diámetro exterior del cuello 40 mm.

- Pinza con alargador para sujetar el frasco y colocar éste en la parte de la corriente que se desee muestrear; o boca del vertido.

b) Equipo de filtración

b.1. Para trabajos in situ (fotografía 2^a y 3^a)

- Sistema de plástico, soporte de la membrana, con recipiente superior para recibir la muestra y recipiente inferior cerrado que permita hacer el vacío en su interior y recoger el agua filtrada. Este recipiente es intercambiable con la parte superior.
- Pequeña bomba de vacío accionada a mano que aspira por pistón adaptable a un orificio inferior del sistema de plástico anteriormente descrito.
- Capuchones de goma para tapar los orificios del recipiente inferior de plástico y posible traslado del agua filtrada.
- Pinza para manejar la membrana.
- Caja de plástico de 48 mm. de diámetro interior con dimensiones de 51 x 76 mm. de base, para depositar la membrana en ella y cerrada herméticamente, trasladarla al laboratorio.

b.2. Para trabajos en el laboratorio.

- Equipo de filtración igual al anterior descrito con sus accesorios (fotografía 4^a A).
- Bomba o trompa de vacío que sustituye al dispositivo accionado a mano en el campo (fotografía 4^a B).

- Crisoles de 40 mm. de altura x 30 de diámetro.
- Estufa de desecación a $110^{\circ} \pm 2^{\circ}$.
- Horno para incinerar la membrana y la materia orgánica, a 700° .
- Balanza de precisión de $\pm 0,1$ mg.
- Desecador con cloruro cálcico para enfriar la membrana a temperatura ambiente sin absorción de humedad.
- Membrana filtrante de ésteres de celulosa de 47 mm. de diámetro, de color blanco, lisa y de $0,45^{\pm}$ micrómetros de tamaño de poro.
- Alternativamente papel de filtro de cenizas conocidas. En este caso se filtraría sobre embudo de vidrio filtrando por gravedad, calcinando en cápsula.
- Vidrios de reloj de 50 mm. de diámetro.

Descripción del método

a) Toma de muestra

- Se sujeta el frasco con la pinza y se introduce en el agua (fotografía 5^a).

Si se desea tomar la muestra en superficie, el frasco irá destapado y colocado la boca mirando hacia la dirección que lleve el agua, es decir, aguas abajo del fondo del frasco que quedará colocado aguas arriba.

El frasco debe de estar inclinado de forma que la boca quede ligeramente sumergida del borde del agua y el fondo del frasco a 6 u 8 cm. de la superficie de la corriente, para facilitar la salida del aire y el llenado paulatino del frasco.

- Una vez el frasco lleno de agua, si se trabaja in situ se agita a mano y se vierten 100 ml. sobre la parte superior graduada del soporte de filtración, preparado. La medida del volumen anterior no es preciso que sea muy exacta, pues el agua filtrada que será recogida en la parte inferior, puede ser medida con posterioridad a esta filtración.

El filtrado se realiza manteniendo el vacío 1 minuto o 2, después de haber pasado todo el agua, para desecar la muestra lo más posible, así como la membrana.

Si se trabaja en el campo se pasará la membrana, con los sólidos retenidos a la caja de plástico preparada al efecto, y si trabajamos en el laboratorio se pasa dicha membrana a un vidrio de reloj previamente tarado, colocando ambos en estufa a temperatura ambiente, la cual se subirá hasta 110° a cuya temperatura se mantendrá 20 minutos.

Si se estima, por experiencias anteriores, que los sólidos en suspensión retenidos sobre la membrana no forman una capa muy gruesa y compacta, puede pasarse directamente a una estufa, que ya esté a 110° .

Se deja enfriar la estufa hasta los 50° y en este momento se pasa el vidrio de reloj con la membrana a un desecador, hasta permitir que alcance la temperatura ambiente, sin absorber humedad.

Cuando se estima que ya está alcanzada dicha temperatura ambiente, o mejor aún, si se introduce un termómetro en el desecador junto a la membrana, se tapa la membrana que se encuentra sobre el vidrio de reloj, con otro vidrio de reloj invertido formando un "sandwich" con los dos vidrios de reloj unidos por sus bordes, y de esta manera se lleva el vidrio de reloj tarado, que es el de la parte inferior, con la membrana tapada, hasta la balanza realizando la pesada lo más rápidamente posible.

Naturalmente el vidrio de reloj que ha servido de tapa se retira al depositar el inferior sobre el platillo. Se anota esta pesada con precisión de décima de miligrama y la llamamos P_3 .

Volvemos a cubrir la membrana con otro vidrio de reloj para evitar que en el transporte hasta el horno sufra pérdida de los sólidos depositados sobre ella, y de forma cuidadosa en lugar cerrado, sin corrientes de aire con ayuda de unas pinzas y de una espátula colocamos la membrana, con todos los sólidos en suspensión que tiene retenidos en su superficie, dentro de un crisol.

Con un cuentagotas se depositan algunas gotas de alcohol sobre la membrana hasta que se empape, procurando que no haya exceso y que dicha membrana no sobresalga de los bordes del crisol.

Se prende fuego con una llama el alcohol del crisol, con lo cual arderá la membrana y pasando a continuación dicho crisol con los sólidos en su interior, a un horno para someterle a una subida de temperatura, desde la ambiente hasta 700° .

Alcanzada la temperatura de 700° C. en el horno y mantenida durante 120 minutos, se deja enfriar el horno hasta que esté por debajo de 100° C., en cuyo momento con ayuda de unas pinzas de crisol, trasladamos éste al desecador, donde se repite la operación enunciada anteriormente y se pesa con precisión de 0,1 mg.: llamamos a este peso P_2 .

En el caso de que la filtración se realice con papel de filtro, hemos dicho que la incineración se verifica en cápsula.

Esto es debido a que si el papel de filtro está extendido, ofreciendo a la atmósfera del horno la torta de sólidos en suspensión, la pesada final es menor que si comprimimos el papel de filtro con los sólidos retenidos, en el fondo del crisol.

Este efecto puede ser el resultado de que llegue el oxígeno con mayor facilidad a todos los sólidos extendidos en una fina capa, produciéndose la combustión de ellos más perfectamente que si los mismos sólidos están formando una masa comprimida; en este caso los de arriba impiden la combustión de los de abajo.

Estas diferencias no se manifiestan siempre, ni lo hacen en función del peso. Dependen de cada muestra y aún en la misma si aparece el error no se mantiene constante.

Esta es otra de las causas por las que estamos describiendo el método que ahora proponemos.

Expresión de los resultados

a) Sólidos en suspensión totales (1 mg. y 110°C.)

P_1 = Peso del vidrio de reloj solo (mg.)

P_2 = Peso de la membrana sola (84 mg.)

P_3 = Peso del vidrio de reloj con membrana y sólidos en suspensión en miligramos con precisión de 1 mg.

P_t = Sólidos en suspensión retenidos.

La suma de sólidos (orgánicos + inorgánicos) en suspensión en un litro será:

$$P_t = \frac{1000}{V} (P_3 - P_1 - P_2) = \text{mg/l.}$$

En el caso en que la precisión deseada sea mayor del miligramo, se hace necesario pesar la membrana en la balanza con la sensibilidad de 0,1 mg., teniendo en cuenta que dicha mem

brana debe de estar exenta de carga estática y humedad.

Esta última operación sólo será necesaria, salvo casos excepcionales, para aguas con bajo contenido de sólidos en sus pensión, por ser generalmente admitido en esta técnica un error del 10%.

Asímismo para casos en que se requiera gran precisión con ahorro de la pesada previa, se puede recurrir al uso de las membranas apareadas, como se explica en los ensayos preli minares.

b) Sólidos en suspensión inorgánicos (0,1 mg. y 700 °C.)

P_1 = Peso del crisol que se ha tarado previamente sin hume dad.

P_2 = Peso del crisol + los sólidos en suspensión que contie ne.

P_I = Peso de los sólidos inorgánicos que han permanecido en "el crisol después del proceso.

Según lo anterior P_I será igual a $(P_2 - P_1) \frac{1000}{V}$ mg/l.

V = Volumen filtrado que si por ejemplo es de 100 ^Vml., el resultado final tendrá la expresión.

$$P_I = 10 (P_2 - P_1) \text{ mg/l.}$$

Para comprobar la técnica descrita, hemos determina do la materia en suspensión de ciento veinticinco muestras, por el método usual en el Centro de Investigaciones del Agua y por el propuesto por nosotros de la membrana filtrante.

Los resultados encontrados se expresan a continuación en la tabla XII.

TABLA XII
=====

Valores de la determinación de sólidos en suspensión fil
trando con papel gravimétrico y con membrana HA

<u>Nº de muestra</u> <u>(varias procedencias)</u>	<u>mg/l. filtrados</u> <u>con papel</u>	<u>mg/l filtrados</u> <u>con membrana</u>
1	1,5	1,6
2	12,8	12,9
3	1,4	1,6
4	30,8	31,2
5	30,8	38,6
6	4,4	4,7
7	22,1	32,2
8	9,4	9,9
9	9,8	10,4
10	10,0	13,2
11	6,1	7,7
12	32,2	38,3
13	7,6	8,3
14	2,8	3,0
15	32,8	34,2
16	122,7	123,5
17	225,2	229,6
18	71,2	82,2
19	3,7	4,1
20	198,7	198,8
21	7,6	8,4
22	15,1	16,5
23	4,9	5,9
24	8,8	9,3
25	32,7	37,0
26	2,2	2,9
27	3,7	3,7
28	6,6	6,9

Sigue la tabla XII

Nº de muestra (varias procedencias)	mg/l. filtrados con papel	mg/l. filtrados con membrana
--	------------------------------	---------------------------------

29	1,2	1,4
30	8,9	9,0
31	6,1	7,0
32	2,9	3,0
33	3,2	3,6
34	8,2	9,6
35	7,6	8,6
36	2,9	3,2
37	7,3	9,0
38	4,1	5,1
39	2,2	2,8
40	5,9	8,0
41	14,7	16,0
42	2,5	2,9
43	1,5	1,7
44	9,6	10,0
45	1,8	2,3
46	1,8	2,2
47	2,0	2,2
48	1,4	1,6
49	8,9	9,0
50	6,1	6,0
51	7,6	8,2
52	7,3	7,4
53	20,9	22,0
54	4,1	5,9
55	11,0	11,2
56	2,2	3,2
57	19,0	21,0

Sigue la tabla XII

Nº de muestra (varias procedencias)	mg/l. filtrados con papel	mg/l. filtrados con membrana
58	5,6	6,1
59	141,0	152,0
60	52,4	53,1
61	3,5	3,7
62	24,1	24,9
63	2,3	3,6
64	38,9	41,7
65	5,2	6,6
66	10,8	11,9
67	4,0	5,2
68	2,4	3,1
69	10,0	12,2
70	6,4	6,8
71	41,2	45,0
72	2,7	3,3
73	2,6	2,8
74	11,4	13,5
75	2,3	3,1
76	1,3	1,5
77	5,1	6,2
78	15,4	17,3
79	10,7	12,1
80	3,3	4,6
81	14,5	15,0
82	1,6	1,8
83	2,7	3,2
84	12,2	13,4
85	8,6	9,5
86	1,6	1,6

Sigue la tabla XII

<u>nº de muestra</u> <u>(varias procedencias)</u>	<u>mg/l. filtrados</u> <u>con papel</u>	<u>mg/l. filtrados</u> <u>con membrana</u>
87	11,2	12,2
88	4,7	5,3
89	9,1	10,2
90	13,6	13,8
91	2,3	2,7
92	3,0	3,4
93	6,2	6,9
94	16,3	18,1
95	3,5	3,8
96	1,9	2,1
97	125,1	131,0
98	5,3	6,0
99	1,2	1,3
100	1,8	2,1
101	3,4	4,2
102	2,7	3,1
103	20,9	22,0
104	2,9	3,2
105	2,2	2,9
106	2,3	2,5
107	20,5	23,0
108	6,1	6,4
109	42,9	45,0
110	44,4	47,0
111	15,5	17,0
112	2,3	3,0
113	13,9	16,0
114	201,8	211,0
115	92,5	99,0

Sigue la tabla XII

<u>Nº de muestra</u> <u>(varias procedencias)</u>	<u>mg/l. filtrados</u> <u>con papel</u>	<u>mg/l. filtrados</u> <u>con membrana</u>
116	24,2	26,0
117	116,8	117,0
118	7,0	7,0
119	48,9	52,0
120	11,2	12,0
121	31,5	32,0
122	4,9	5,2
123	3,1	3,7
124	235,0	251,0
125	68,4	69,9

El estudio de estos datos da lugar a un tratamien
to matemático que se expone en el apartado III.7.

III.2.3.) Reproducibilidad del método

Con el método explicado anteriormente, III.2.2., he
mos estudiado el comportamiento de una muestra repetida su va
loración diez veces, en las mismas condiciones de trabajo. Pa
ra ello de una muestra perfectamente agitada hemos extraído
diez volúmenes de 200 ml. cada uno y hemos aplicado el méto-
do a cada uno de estos volúmenes obteniendo los resultados
que se indican en la tabla XIII.

TABLA XIII

=====

mg/l. de sólidos en suspensión de 10 volúmenes iguales
de la misma muestra filtrada por papel gravimétrico y
membrana HA

<u>PAPEL DE FILTRO</u>	<u>MEMBRANA</u>
434	469
443	472
445	476
460	479
461	480
465	481
468	484
475	485
483	490
490	491

Hemos elegido para realizar este ejemplo una muestra con más de 400 mg/l. de sólidos en suspensión, concentración superior a la que hemos utilizado en la serie general de muestras estudiadas. La razón ha sido para obtener resultados que se encuentren lejos de la zona en que los errores de filtrado afectan fuertemente a los valores obtenidos, según se observa en la gráfica 2^a en donde se ve, extrapolando que para estos valores de 400 mg/l. las curvas de error deben de ser practicamente paralelas.

Con estos datos se ha elaborado un tratamiento matemático que se expone en el apartado III.7.2., y serán tratados conjuntamente con la reproducibilidad de los otros métodos estudiados en esta memoria.

III.3.) Medida y recuento de partículas

Las partículas de tamaño superior a $16\text{ }\mu\text{m.}$ se pueden retirar del agua por tamizado y puesto que tenemos posibilidad de adquirir en el mercado tamices con tela normalizada, correspondiendo la más baja a la norma DIN nº 4188 y AFNOR XII-501, $16\text{ }\mu\text{m.}$ procederemos a usar un tamizado del agua desde la luz de malla más alta que consideremos como límite superior hasta el límite de malla más bajo posible, para a continuación, poder hacer la separación con membrana.

Debemos indicar que las membranas ya se están utilizando con normas internacionales para conteo y medida de partículas en el control de la contaminación de fluidos, si bien en estos casos el límite inferior de tamaño de partículas que se estudian es el de $5\text{ }\mu\text{m.}$ (nosotros bajamos este límite hasta $0,3\text{ }\mu\text{m.}$).

Así encontramos las normas AFNOR E48, INTA 15,0511(1 y 38) para determinar materia extraña en combustible de aviones, Aerospace Recommended Practice y ASTM, así como Standard Methods, para estudio de partículas en lubricantes, combustibles de aviación y fluidos hidráulicos.

En primer lugar debemos de pensar que las partículas a medir deben de ser visibles a la lupa o al microscopio de forma nítida, para lo cual, si es preciso, recurriremos a diluir convenientemente la muestra con el fin de que no aparezca sobre la membrana una torta heterogénea.

Por supuesto las sustancias cristalinas son las más visibles y mejor identificables, pero también son fácilmente medibles las pequeñas partículas, fibras, metales, minerales, etc.

En general el ojo humano ve, sin necesidad de ningún aumento, las partículas hasta un límite inferior de 40 micrómetros. Por lo tanto este nivel o límite de tamaño debemos de fijarlo como primer intervalo. Expondremos a continuación la técnica a seguir.

OBJETO

Este método se propone determinar el total de partículas sólidas en suspensión en el agua, así como medir su tamaño.

MUESTRA

Se debe de filtrar una muestra tal, que nos proporcione sobre la superficie de la membrana un número de partículas homogéneamente distribuidas y que no se superpongan unas sobre otras.

Al conocimiento del volumen preciso para conseguir lo anterior, se llegará por ensayos previos, y nos ayudaremos con dilución hasta conseguirlo.

Es absolutamente imposible fijar a priori los volúmenes de muestra a filtrar.

APARATOS Y MATERIAL

- Pipetas, matraces, probetas, etc., graduados y aforados, de precisión.
- Bomba de vacío capaz de proporcionar y mantener un vacío de 500 mm. de mercurio.
- Sistema de filtración.

- Pinzas de borde plano.
- Tubo de goma para unir el sistema de filtración a la bomba.
- Desecador.
- Caja de Petri de 47 mm. de diámetro y 5 mm. de fondo.
- Microscopio con micrómetro ocular incorporado:
Es conveniente que el microscopio disponga de contras
te de fases y que además de la luz transmitida dis
ponga de un dispositivo para luz incidente, o lámpa
ra puntual externa que ilumine la superficie de la
membrana.
- Lupa binocular.
- Lupa de 60 mm. de diámetro sobre pantalla con ilumi
nación interior.
- Lupa cuentahilos y cuentacoloniae según los casos.
- Cámara de flujo laminar, que proporcione aire exen
to de partículas hasta el límite del contaje propues
to.
- Portaobjetos de 50 x 15 mm.
- Membranas de acetato de celulosa del tamaño de poro
preciso para el ensayo:
 - a) Cuadriculadas y blancas para partículas que des
taquen bien sobre el blanco o se vayan a examinar
por transparencia.
 - b) Cuadriculadas y negras para partículas que no des
taquen sobre el blanco, o que precisen de la luz
fluorescente para su identificación.
- Tamices de la luz de malla deseada.

REACTIVOS

- Agua de dilución y de lavado exenta de partículas.
Se obtiene filtrando agua desionizada por membrana

de un tamaño de poro inmediatamente inferior al de aquella que se va a utilizar para retener las partículas a estudiar.

- Vaselina filante.
- Aceite de inmersión de 1.515 de índice de refracción.
- P-dioxano.
- 1,2 dicloroetano
- N-hexano.
- Acetona.

III.3.1.) Descripción del método

a) Calibrado del microscopio:

Es preciso disponer de una placa micrométrica que tenga un milímetro dividido en 100 partes. Una parte de la escala de la placa tendrá 0,01 mm.

También es preciso disponer de un ocular micrométrico.

Con la placa micrométrica sobre la platina del microscopio, se enfoca el mismo y se mide a cuantas partes una división de ocular corresponde en la escala de la placa, con lo cual sabremos en milímetros el valor de esta división de ocular.

b) Calibrado de lupas:

No es necesario, puesto que recurriremos a ellas cuando el tamaño de las partículas sea superior a 1 mm. siendo en este caso fácilmente adaptable al campo visual una escala milimetrada.

Por otro lado las cuadrículas marcadas en la superficie de la membrana tienen una dimensión de 3,1 mm. de lado,

lo que facilita el recuento de partículas mayores de 1 mm., utilizando simplemente lupa.

c) Filtrado:

En atmósfera limpia o levantada ligeramente la tapa del filtro, se deposita la muestra en la parte superior del sistema de filtración.

Se aplica el menor vacío necesario para filtrar lo más lentamente posible, con el fin de conseguir uniformidad en el reparto de las partículas sobre la superficie y poder apreciar separadamente unas de otras y que no se oculten o se adhieran las pequeñas en las grandes.

Es conveniente proporcionar un ligero movimiento circular al principio de la filtración, al sistema de filtración, para que no se adhieran partículas a la superficie del embudo.

Es posible que en algunos casos se encuentren partículas de muy diferente densidad y sea difícil conseguir una homogeneidad en la muestra.

En este caso se puede recurrir además de a la agitación mecánica, al tratamiento con soluciones de agentes químicos dispersantes.

Los que indica el método del Laboratorio Central de Ensayo de Materiales de Construcción del Ministerio de Obras Públicas español, para la determinación de la composición granulométrica de un terreno, Melc 16.01/A, es el siguiente:

Silicato sódico	al 1 y al 4 %
Pirofosfato sódico.....	al 1/2 y al 5 %
Oxalato sódico.....	al 2 y al 5 %

Citrato sódico..... al 1 y al 4 %
Ferrocianuro sódico..... 0,01N y 0,001N.

d) Trabajos in situ:

Si se va a realizar el trabajo de la toma de muestras en el campo o en fábrica, deberá de llevarse el filtro ya montado desde el laboratorio, con tapa y filtro adaptado a la misma para que al succionar el agua al depósito inferior, entre aire limpio y no contamine la membrana. No es conveniente en este caso de trabajo "in situ", realizar también allí el contaje y por lo tanto se debe de transportar la membrana con las partículas retenidas, en cajas de petri o montadas sobre el mismo filtro que se ha utilizado para la filtración, siendo aconsejable únicamente retirar la parte inferior de dicho filtro para verter el filtrado.

e) Secado:

Terminada la operación anterior se deja dos o tres minutos que actúe el máximo vacío disponible sobre la membrana, con el fin de secarla en lo posible. En el laboratorio, en cámara de flujo laminar, se retira la parte superior del filtro dejando al descubierto la membrana, la cual con una pinza se deposita en una caja de Petri, que a su vez se coloca dentro de un desecador que esté colocado en el interior de la cámara de flujo laminar y se tapa.

La caja de Petri dentro del desecador debe de tener la tapa superior ligeramente inclinada sobre la parte inferior que será la más pequeña, con el fin de permitir la desecación completa de la membrana.

f) Preparación de material:

Puesto que todos los materiales en contacto con la muestra deben estar exentos de partículas igual o superiores al límite inferior que se desea contar o medir, todas las pipetas, probetas, sistemas de filtración, etc. deberán de ser previamente lavados y cuidadosamente enjuagados, siendo preciso que los dos últimos enjuagados sean hechos con agua de dilución y lavado, preparada como se ha indicado anteriormente.

Estos materiales deberán de usarse inmediatamente después de enjuagados, con el fin de evitar la contaminación por partículas presentes en el aire y para contajes de partículas inferiores a 30 micrómetros, deberemos de utilizar la cámara de flujo laminar. Para contajes por encima de los 30 micrómetros, es suficiente un laboratorio limpio y sin corrientes de aire.

Es absolutamente imprescindible realizar ensayos en blanco de las aguas de dilución, así como del aceite de inmersión y con membranas ultralimpias del aire de la cámara de flujo laminar.

Solamente después de estos ensayos en blanco se puede comenzar la filtración y preparación de la muestra.

Las cajas de Petri donde se van a guardar las membranas deben de estar completamente limpias y enjuagadas con agua exenta de partículas, siendo generalmente suficiente el enjugado final de todo el material de uso, después de dos lavados previos con agua exenta de partículas.

III.3.2. Recuento

Cuando se estime que está desecada la membrana (generalmente 30 minutos son suficientes) se observa con lupa o microscopio para conocer si la distribución ha sido homogénea, y si el recuento es posible y por lo tanto la dilución correcta.

Suponemos que ya tenemos una membrana en la que estos supuestos anteriores se cumplen y procedemos a preparar el recuento.

Si por razones del tamaño de las partículas que estamos estudiando no es preciso llegar a utilizar el objetivo de inmersión, podemos realizar los recuentos directamente sobre la membrana colocada en la parte inferior de la caja de Petri, retirando simplemente la tapa que como decimos es la de mayor diámetro. Si es preciso colocarla sobre el porta, la fijaremos mediante una ligerísima capa de vaselina filante en los bordes.

En el caso de que haya que realizar el recuento por transparencia o en contraste de fases, se depositarán previamente 3 ó 4 gotas de aceite de inmersión 1.515 sobre el porta y se colocará la membrana sobre estas gotas procurando que se haya depositado el aceite suficiente para transparentar la parte de membrana, que vamos a estudiar, sin que sobre por los bordes.

Si el recuento debe de realizarse con objetivo de inmersión, la membrana preparada anteriormente y ya transparentada, deberá recubrirse con otra membrana ultralimpia, la cual a su vez se transparentará con aceite de la misma calidad que el empleado anteriormente, quedando las partículas sujetas por las dos membranas, formando "un bocadillo", y procediendo ya en este caso al recuento.

De no realizar la operación anterior, el aceite de inmersión sujeto al extremo del objetivo arrastraría las partículas y sería imposible su identificación.

Es corriente, cuando la distribución es uniforme y el número de partículas grande, contar estadísticamente.

Esta operación consiste, de acuerdo con la dilución realizada y el número de partículas que por los ensayos previos estimamos que vamos a encontrar en elegir un número de cuadrículas, que no suele pasar de 15, de tal modo que si contamos las partículas en esas cuadrículas al multiplicar por 100, 1000 etc., obtengamos el número de partículas en un litro.

III.3.3.) Medida de partículas

La muestra se prepara como en el caso anterior, y más propiamente dicho, se emplea para medida la misma membrana que se empleó para contar.

La técnica de medida consiste en disponer las partículas a medir en su longitud más larga, paralelamente a la escala micrométrica y anotando directamente esta medida.

Se deben de despreciar los salientes o deformaciones que sean finos y largos con respecto al núcleo central grueso de las partículas.

En el caso de partículas que tengan formas geométricas en ángulo, consideraremos la longitud proyectada más larga, utilizando como línea sobre la que se proyecta la del propio micrómetro ocular.

Naturalmente en el caso contrario de que una partícula ocupe más de la escala micrométrica debemos de variar el objetivo poniendo otro de menos aumento y de acuerdo con la

dotación de que dispongamos nos marcará el límite para realizar esta medida por lupa en lugar de por microscopio.

En el caso límite de objetivo de inmersión, si no se dispone de un ocular superior con escala micrométrica incorporada, podrá apreciarse la mitad de una división de dicha escala, incorporada al ocular disponible.

El error en las apreciaciones de estas medidas depende de del operador y si en algún caso hemos deseado apreciar con exactitud un tamaño, hemos recurrido a la repetición de la misma medida por cuatro operadores, habiendo encontrado que las diferencias son menores que media división, lo cual no afecta a la medida.

La fotografía 6^a) presenta diversos tipos de membranas que pueden presentarse en la filtración para el recuento.

La única válida para recuento y medida sería la F en la cual se pueden apreciar las partículas y las fibras que había presentes en alguna homogéneamente repartidas en toda la superficie de la membrana.

La membrana E aparece con una rotura motivada por un doblez en el proceso de acoplamiento al aparato de filtración, lo que la hece inservible.

Las membranas G y D se obtuvieron por la filtración de muestras excesivamente concentrada y además el reparto en el momento de la filtración no fue homogéneo por lo que también son desechables para lograr este propósito de recuento y medida.

III.3.4.) Descripción de un caso práctico

Exponemos a continuación la determinación realizada para una industria metalúrgica, en la que el agua de refrigeración antes de ser reutilizada, es decantada con el fin de que las partículas no erosionen o erosionen lo menos posible las partes de las bombas con las que está en contacto.

Se trata de conocer el grado de eficacia del decantador instalado y también, conociendo el tamaño de las partículas, poder estimar la abrasión que están sufriendo los grupos de impulsión, para con estos datos poder prever las averías y los momentos de parada o de cambios de grupo.

También se aprovechan estos datos en la industria, en la que hemos realizado este ensayo real, para mantener el coeficiente de transmisión de calor del agua de una manera uniforme.

Se transcribe a continuación la parte científica del informe que se entregó a la industria que encargó el trabajo.

Objeto del trabajo

Se trataba de comprobar el número de partículas que se encontraban presentes en la muestra de entrada y en la muestra de salida. Interesaba referirlas a un litro.

El número de partículas se debería separar en las siguientes fracciones de tamaños:

- a) Mayores de 100 μ m. (menores de 1.000 μ m.)
- b) Mayores de 50 μ m. (menores de 100 μ m.)

- c) Mayores de 30 μ m. (menores de 50 μ m.)
- d) Mayores de 15 μ m. (menores de 30 μ m.)
- e) Mayores de 5 μ m. (menores de 15 μ m.)

Las muestras eran difíciles de homogeneizar y se observaba a simple vista que a pesar de someter a agitación vigorosa las mismas, inmediatamente se iban al fondo las partículas grandes por lo que la obtención de partes alícuotas homogéneas era imposible.

Tras varios ensayos infructuosos se optó por preparar las muestras a base de prefiltrar el agua por un tamiz de 1 milímetro de luz

Con la muestra resultante se hizo un fraccionamiento por tamiz de 100 μ m. y 50 μ m., utilizando las partículas retenidas en cada uno de los tamices, lavados en agua exenta de partículas y de esta manera filtrar las muestras así obtenidas a través de membrana de 0,45 μ de tamaño de poro, tras mezclar todas las aguas de lavado con las del último tamizado.

Sobre estas membranas debidamente desecadas, se realizaron los recuentos.

Paralelamente a esta preparación de las muestras, se realizaron otras por agitación vigorosa del total y extracción con pipeta de 10 ml., de diversas profundidades del frasco, dejando reposar diversos tiempos, comprendidos entre 0 y 5 minutos.

Con todas las muestras obtenidas por los procedimientos descritos se procedió a obtener membranas con reparto uniforme de partículas en su superficie, las cuales fueron observadas al microscopio, que previamente se había calibrado, con micrómetro ocular incorporado, que nos permitía distinguir con las diversas dotaciones, desde 20 μ m por cada división hasta 0,6 μ m.

también por cada división ocular.

Dados los límites de tamaños a estudiar y la calibración indicada anteriormente resultó de muy clara identificación todas y cada una de las partículas.

Resultados

1.- Sólidos en suspensión totales en la muestra de entrada 50,9 mg/l.

Distribuidos de la siguiente manera por tamaños:

- 1-1) Retenidos en el tamiz de 1000 μ m de luz de malla 1,1 mg/l
- 1-2) Retenidos en el tamiz de 100 μ m de luz de malla 22,2 mg/l
- 1-3) Retenidos en el tamiz de 50 μ m de luz de malla 17,6 mg/l
- 1-4) Retenidos en la membrana de 0,45 μ m de luz de malla 10,4 mg/l.

2.- Sólidos en suspensión total en la muestra de salida 26,5

Distribuidos de la siguiente manera por tamaños:

- 2-1) Retenidos en el tamiz de 1000 μ m de luz de malla 0,1 mg/l
- 2-2) Retenidos en el tamiz de 100 μ m de luz de malla 10,8 mg/l
- 2-3) Retenidos en el tamiz de 50 μ m de luz de malla 15,6 mg/l

Estos ensayos se determinaron de acuerdo con el apartado II.2

3.- Recuento de partículas

TABLA XIV

Resultado del recuento de partículas

1 μ m.	2 Partículas/l. ENTRADA	3 Partículas/l. SALIDA	4 Δ	5 % $\frac{\Delta}{ent} \cdot 100$
100 62	120.000	20.000	-100.000	83%
100 a 50	500.000	400.000	-100.000	20%
50 a 30	600.000	350.000	-250.000	41%
30 a 15	1.500.000	650.000	-850.000	56%
15 a 5	2.000.000	1.300.000	-700.000	35%

Resumen del informe que se entregó

En este caso concreto desconocíamos como fué tomada la muestra del agua original, pero a la vista de la dificultad que tenía de homogeneizar la que recibimos en el laboratorio, estimamos que para realizar este estudio correctamente deberían de obtenerse al menos 10 muestras diferentes y mejor aún, compuestas.

Los resultados que facilitamos de contaje en la Tabla XIV pueden tener una cota máxima de error absoluto del 10% sobre el verdadero valor de la muestra que nos han entregado. Hemos llegado a esta conclusión realizando el recuento de las partículas por cuatro operadores distintos, en tiempos diferentes. Cada uno contó sobre las mismas membranas que los demás, habiendo diferido en los recuentos, un máximo del 8%.

De cada corte de tamaños (columna 1) se prepararon 10 membranas.

Los resultados finales (columnas 2 y 3) expresados en la tabla XI V son las medias de los valores individuales.

La columna 5 del cuadro anterior representa el % de la variación (columna 4) entre la entrada y la salida, referido a la entrada.

En todos los casos el número de partículas a la entrada fue mayor que a la salida.

Estos datos representaban el rendimiento para cada tamaño de partículas, del decantador existente en la fábrica.

III.4.) Demanda Química de Oxígeno

III.4.1.) Experiencias en Laboratorio

Si se aplica este ensayo de forma repetida a una misma muestra, se obtienen valores que no siempre son concordantes debido entre otros factores a las siguientes fuentes de error:

- 1.- Fracción de materia en suspensión que acompaña a la muestra.
- 2.- Concentración del oxidante.
- 3.- Acidez del medio.
- 4.- Temperatura de la reacción.
- 5.- Existencia de compuestos que interfieren en la reacción oxidante o en su valoración.
- 6.- El tiempo de actuación del oxidante.

Nos encontramos ante seis fuentes de error, de las cuales cinco podemos controlar con manipulaciones cuidadosas o previas, pero una, la primera, sólidos en suspensión presentes, se escapa a nuestro control.

Los autores que han estudiado este parámetro de la contaminación, afrontan el problema con diversos enfoques. Unos recomiendan el análisis de muestras representativas previa agitación, como Standard Methods 508 (52) o ASTM D. 1252 (8'); otros autores como Rodier (51) tamizan la muestra y después la dejan decantar 2 horas haciendo el ensayo con el sobrenadante.

Por lo dicho en II.4. vamos a valorar en el ensayo, la oxidabilidad de las sustancias orgánicas e inorgánicas presentes en el agua, diferenciando la muestra bruta agitada (sustancias solubles y materia en suspensión) de la muestra filtrada (sustancias solubles y líquidos en suspensión).

Técnica del permanganato en medio ácido

Se hierve la muestra en presencia de una solución diluida de permanganato potásico en medio ácido y el exceso se valora después de 10 minutos exactamente de ebullición, con oxálico.

Muchas sustancias orgánicas se destruyen por la mezcla en ebullición de ácido crómico y sulfúrico. Se somete a reflujo una muestra en cantidades conocidas de dicromato potásico en medio sulfúrico y el exceso de dicromato se valora con sulfato ferroso amónico. La cantidad de materia orgánica oxidable es proporcional al dicromato potásico que se consume. Como catalizador se utiliza sulfato de plata.

A continuación exponemos los datos experimentales de la Demanda Química de Oxígeno, con muestra sin filtrar y filtrada por membrana de 0,45 μ m.

Se eligieron dos puntos fijos de muestreo:

- a) Canal bajo del Jarama a su paso por la finca de La Poveda (Arganda).
- b) Río Manzanares a su paso por la finca El Porcal, a unos 500 m. aguas abajo de la presa.

Además de estos dos puntos de muestreo fijos, se han realizado ensayos paralelos con aguas de distinto origen que para otros motivos de investigación estuvieron llegando al Centro de Investigaciones del Agua, durante el tiempo de este trabajo.

Ello nos ha permitido estudiar este índice de contaminación, D.Q.O., con aguas de toda España, puesto que absolu-

tamente todas las muestras que han entrado en el Centro hasta Octubre de 1976, han sido analizadas paralelamente, es decir, filtrando la muestra por membrana antes de proceder a su análisis, y sin filtrarla.

A los valores encontrados a la muestra filtrada por membrana vamos a llamarlos, D.Q.O. disuelta y los de la muestra sin filtrar por membrana, los llamaremos D.Q.O. agitada.

Con este ensayo se han analizado noventa y seis muestras, cada una de ellas al permanganato y al dicromato y en ambos casos agitada y disuelta.

Naturalmente se analizaban dos volúmenes iguales, al mismo tiempo y por el mismo operador. La membrana utilizada ha sido la de 0,45 m., y las técnicas de trabajo empleadas han sido la del permanganato y la del dicromato, que se utilizan normalmente en el Centro de Investigaciones del Agua (2,8',51).

TABLA XV

Valores de la determinación de Demanda Química de Oxígeno empleando como oxidante permanganato y dicromato para cada muestra agitada y filtrada por membrana HA (D.Q.O. disuelto)

MUESTRA	DQO (MnO_4^-) mg/l O_2 agitada	DQO (MnO_4^-) mg/l O_2 disuelta	DQO ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$) mg/l O_2 agitada	DQO ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$) mg/l O_2 disuelta
1	10,7	8,6	48	40
2	13	10,2	44	38
3	14,6	10,2	76	52
4	12,3	8,6	12	4
5	9,2	7,4	16	8
7	9,7	7,3	52	40
8	11,0	9,4	80	28
11	11,0	9,6	28	28
12	13,0	10,2	32	16
18 ₇	9,0	8,2	42	28
19	15,5	7,9	36	32
20 ₁	25,1	13,5	60	12
20 ₂	19,8	12,6	68	24
21	40,9	22,4	96	64
21,1	37,0	28,0	56	4
21,7	28,8	28,0	32	8
22	69,6	33,6	80	32
22 ₅	30,4	26,4	40	16
22 ₆	28,8	20,8	24	20

Sigue la tabla XV

MUESTRA	DQO (MnO_4^-) mg/l O_2 agitada	DQO (MnO_4^-) mg/l O_2 disuelta	DQO ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$) mg/l O_2 agitada	DQO ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$) mg/l O_2 disuelta
23	42,4	24,0	64	24
23 ₆	28,8	20,8	60	16
24	30,2	18,0	60	12
24 ₆	26,4	20,8	36	20
a	20,8	16,8	16	16
b	36,0	19,2	40	16
e	44,0	24,0	100	32
f	44,8	29,6	56	16
g	34,4	22,4	64	24
h	51,2	32,0	110	64
i	40,0	27,0	80	24
k	48,8	24,8	80	20
l	28,8	21,6	40	20
m	27,2	20,8	20	8
n	60,8	51,2	80	112
p	32,0	23,2	48	28
q	24,0	16,2	48	16
s	23,2	17,6	52	32
t	62,4	52,0	168	56
u	46,4	16,0	44	16

Sigue la tabla XV

MUESTRA	DQO (MnO_4^-) mg/l O_2 agitada	DQO (MnO_4^-) mg/l O_2 disuelta	DQO (Cr_2O_7^-) mg/l O_2 agitada	DQO (Cr_2O_7^-) mg/l O_2 disuelta
1 ^p	44,0	22,4	60	12
1 ^p ₇	27,2	19,2	46	20
2 ^p	44,8	26,4	60	28
2 ^p ₁	30,4	26,4	48	12
3 ^p	42,4	27,2	60	4
3 ^p ₁	44,0	30,4	112	20
3 ^p ₂	34,4	20,8	116	32
4 ^p	50,4	34,4	118	60
4 ^p ₁	45,6	32,0	60	4
4 ^p ₇	31,2	25,6	40	20
5 ^p	42,4	31,2	120	20
5 ^p ₇	32,0	22,4	36	24
5 ^p ₈	28,0	21,6	28	20
5 ^p ₉	98,4	53,6	120	76
5 ^p ₁₀	26,4	19,2	36	16
6 ^p ₂	47,2	31,4	76	12
6 ^p ₈	25,6	19,2	84	56

Sigue la tabla XV

MUESTRA	DQO (MnO_4^-) mg/l O_2 agitada	DQO (MnO_4^-) mg/l O_2 disuelta	DQO ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$) mg/l O_2 agitada	DQO ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$) mg/l O_2 disuelta
S ₁	576	480	2108	1404
S ₂	976	528	2468	1948
S ₃	1056	656	3764	1820
S ₄	1008	592	3508	1204
S ₅	1072	704	4356	1596
S ₆	704	544	2212	1996
S ₇	656	624	2212	1396
S ₈	656	544	2244	2012
S ₉	784	672	2276	2148
S ₁₀	704	720	1972	1588
S ₁₁	736	656	2452	2188
S ₁₂	1056	592	4068	2156
S ₁₃	736	592	2500	1588
S ₁₅	848	592	2580	2396
S ₁₆	688	640	2436	1780
S ₁₇	750	688	2484	2388
S ₁₉	720	720	2612	1940
S ₂₂	736	688	2164	1468
S ₂₃	784	768	3204	2004
S ₂₄	704	784	2484	2180

Sigue la tabla XV

MUESTRA	DQO (MnO_4^-) mg/l O_2 agitada	DQO (MnO_4^-) mg/l O_2 disuelta	DQO ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$) mg/l O_2 agitada	DQO ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$) mg/l O_2 disuelta
S ₂₅	688	544	2180	1576
S ₂₇	800	752	2388	2060
S ₂₈	672	640	2020	1644
S ₂₉	704	608	2404	1964
S ₃₀	832	592	2324	1972
S ₃₂	768	480	2340	1836
S ₃₃	704	544	2276	1876
S ₃₄	736	608	2660	1396
S ₃₅	896	688	2372	1812
S ₃₆	800	704	2160	1940
S ₃₉	768	640	2276	2196
S ₄₀	768	608	2236	1332
S ₄₁	704	688	2500	2132
S ₄₃	544	464	2772	1716
S ₄₄	448	400	2332	2156
S ₄₅	296	216	548	356
S ₅₃	264	224	256	352
S ₅₄	240	208	428	216
S ₅₆	264	216	500	272
S ₅₈	8640	5440	12612	8548

III.4.2.) Reproducibilidad

Asimismo, con el fin de manejar un orden de valores para una misma muestra, hemos realizado los siguientes estudios de dispersión con una muestra conocida en la que previamente habíamos valorado 50 unidades de D.Q.O., al dicromato.

Obtuvimos diez volúmenes de 200 ml. cada uno para su tratamiento.

Hemos valorado al permanganato y al dicromato, y en ambos casos hemos filtrado por membrana para obtener muestra exenta de sólidos en suspensión, que nos darán los índices del disuelto, y como decimos, hemos repetido los mismos diez ensayos en paralelo con muestra sin filtrar para obtener el índice, encontrando los valores:

TABLA XVI

D.Q.O. al permanganato y al dicromato de 10 volúmenes iguales de la misma muestra agitada (sin filtrar) y filtrada (de la disolución)

<u>Oxidabilidad</u> <u>agitada</u>	<u>Oxidabilidad</u> <u>disuelta</u>	<u>D.Q.O. agitada</u>	<u>D.Q.O. disuelta</u>
20,8	16,2	40	15
22,0	16,8	42	16
22,8	16,8	44	16
23,2	17,4	48	16
24,2	17,5	50	18
24,3	18	50	18
25	18	52	18
25,2	18,2	52	18
26	18,4	54	18
26,4	19,2	56	19

El estudio de estos datos da lugar a un tratamiento matemático que se estudia en el apartado III.7.

III.5.) Demanda Bioquímica de Oxígeno

III.5.1.) Experiencias en laboratorio

No conocemos antecedentes que estudien la Demanda Biológica de Oxígeno con ayuda de las membranas filtrantes y por lo tanto la técnica en la que hemos investigado la aplicación de la membrana es la que se puede considerar tradicional en nuestro país, aclarando que por no estar normalizada puede no ser seguida en la totalidad de los laboratorios especializados en análisis de aguas.

El método seguido consiste en:

- a) Obtener una idea aproximada de las diluciones convenientes.
- b) Medir los mg/l. de O_2 disueltos en el agua, antes y después de 5 días de incubación, por el método de Winkler.
- c) Cálculos.

Estas etapas han sido realizadas por triplicado para cada muestra llegada al laboratorio y sus resultados los dejamos señalados en las columnas de la tabla XVII de la siguiente manera:

En la columna a) Se indica el número de muestra asignado para este trabajo.

En la columna b) Se indican los resultados obtenidos con el agua bruta agitada, es decir la muestra tal cual llega al laboratorio, como se haría si se tratara de un ensayo de rutina. No insistimos en la problemática de los errores por sólidos presentes, pequeños volúmenes manejados, diluciones, etc. porque toda ella es aplicable a este caso.

En la columna c) Se reflejan resultados obtenidos por el mismo método, realizado exactamente al mismo tiempo, con

partes alícuotas de la misma muestra que previamente se han filtrado por membrana de 0,45 m. de tamaño de poro.

En esta columna por tanto, tenemos el valor de un índice de contaminación de las aguas, que según la bibliografía consultada, hasta la fecha no se había medido, es decir, la D.B.O₅ de las sustancias disueltas.

En la columna d) Se presenta los valores obtenidos con una muestra que hemos preparado, con los sólidos retenidos para obtener el filtrado de c), de la siguiente manera:

Filtramos el volumen que según el cálculo de diluciones nos vaya a hacer falta. El filtrado se utiliza para los ensayos reflejados en la columna c).

La membrana, con los sólidos en suspensión retenidos, se depositan en un frasco de D.B.O. y se llena éste con agua de dilución, es decir exenta de reductores.

Las medidas de Winkler se hacen ya normalmente.

Tabla XVII

Resultados de Demanda Bioquímica de Oxígeno

DATOS EXPERIMENTALES				DATOS ^e CALCULADOS
a	b	c	d	
MUESTRA	DBO _{5a} mg/l O ₂ agitada	DBO _{5d} mg/l O ₂ disuelta	DBO _{5s} mg/l O ₂ Filtro ₂ HA+S.s.	DBO ₅ agitada - DBO _{5d}
1 ^P	65	40	26	25
1 ^P ₇	20	10	12	10
2 ^P	75	40	20	35
2 ^P ₁	35	20	15	15
2 ^P ₂	35	0	35	35
3 ^P	70	35	24	35
3 ^P ₂	20	10	10	10
4 ^P ₁	40	30	18	10
4 ^P ₇	16	7	6	9
5 ^P ₇	20	14	7	6
5 ^P ₈	11	8	4	3
6 ^P ₂	36	6	30	30
6 ^P ₇	8	3	3	5
6 ^P ₈	9	0	9	9
3	23	22	0	1
7	8	2	1,5	6
10	10	7	2,5	3
11	10	9	3	1
12	15	9	5	6

Resultados de la Demanda Bioquímica de Oxígeno

DATOS EXPERIMENTALES				DATOS e CALCULADOS
a	b	c	d	
MUESTRA	DBO _{5a} mg/l O ₂ agitada	DBO _{5d} mg/l O ₂ disuelta	DBO _{5s} mg/l O ₂ Filtro HA+S.s.	DBO ₅ agitada -DBO _{5d}
14	12	8	1,5	4
15	25	18	1,5	7
16	30	4	26	26
17	28	10	16,5	18
18	29	21	8	8
18 ₅	10	8	5,5	2
19	24	12	16	12
19 ₁	15	2	15	13
19 ₂	8	3	4,5	5
20	46	24	23	22
20 ₁	42	13	15	29
20 ₂	23	11	12	12
21	64	42	27	22
21 ₁	35	26	10	9
21 ₇	13	10	2,5	3
22	50	21	17	29
23 ₆	14	8	7	7
24	36	4	24	32
24 ₅	9	4	4	5
24 ₆	10	5	3	5

Resultados de la Demanda Bioquímica de Oxígeno

DATOS EXPERIMENTALES				DATOS e CALCULADOS
a	b	c	d	
MUESTRA	DBO _{5a} mg/l O ₂ agitada	DBO _{5d} mg/l O ₂ disuelta	DBO _{5s} mg/l O ₂ Filtro HA+S.s.	DBO ₅ agitada -DBO _{5d}
b	38	14	21	24
e	60	26	29	34
f	45	19	20	26
g	25	13	24	12
h	80	31	20	49
i	35	10	23	25
j	14	13	1	1
k	50	22	23	28
l	15	5	6	10
m	13	12	4	1
p	30	20	21	10
q	40	16	22	24
r	10	5	4	5
s	9	4	3	5
t	110	60	52	50
u	45	8	45	37

Con estos datos se ha elaborado un tratamiento matemático que se expone en el apartado III.7.2. y serán tratados conjuntamente con la reproducibilidad de los otros mediciones estudiados en esta memoria.

III.5.2.) Reproducibilidad

También en este estudio de la $D.B.O_5$ hemos ensayado diez veces la misma muestra para obtener los índices de dispersión correspondientes.

Hemos elegido para ello dos muestras distintas:

a) muestra en la que se da el caso

$D.B.O_5$ agitada - $D.B.O_5$ disuelta $D.B.O_5$ sólidos susp.

b) muestra en la que se da el caso

$D.B.O_5$ agitada - $D.B.O_5$ disuelta $D.B.O_5$ sólidos susp.

Tabla XVIII
=====

Demanda Bioquímica de Oxígeno de diez volúmenes de una misma muestra, considerando los resultados del caso a).

<u>Agitada</u>	<u>Disuelta</u>	<u>Sól. Susp.</u>
31	4	22
36	6	22
38	6	24
38	6	24
38	6	24
40	6	24
40	8	25
42	8	26
48	8	26
52	9	28

Tabla XIX

=====

Demanda Bioquímica de Oxígeno de diez volúmenes de una misma muestra, considerando los resultados del caso b)

<u>Agitada</u>	<u>Disuelta</u>	<u>Sól. Susp.</u>
18	12	20
20	12	22
20	13	22
22	14	22
22	14	24
24	14	24
24	15	24
25	16	24
28	16	26
29	16	26

Con estos datos se ha elaborado un tratamiento matemático que se expone en el apartado III.7.2. y serán tratados conjuntamente con la reproducibilidad de los otros medios estudiados en esta memoria.

III.6.) Decantador Dinámico

Se ha desarrollado en el Centro de Investigaciones del Agua un prototipo (figuras 1 y 2) a escala de laboratorio, que en esencia consiste en dos depósitos de decantación, cada uno de ellos con un deflector, de las siguientes características:

- Caudal: 0,15 l/min.
- Dimensión del depósito:
 - . ancho: 16 cm. (común para los dos)
 - . alto: 9 cm. (común para los dos)
 - . largo: 12 cm. (compartimento grande)
 - . largo: 4 cm. (compartimento pequeño)

La reducción de velocidad del agua se consigue haciéndola circular a través del depósito de decantación que consiste en:

- 1º.- Entrada del agua por la parte superior del tanque al primer compartimento.
- 2º.- Paso del agua del primer compartimento al segundo a través de una abertura que comunica a ambos compartimentos en la parte inferior de los mismos y que su longitud sea tal que imprima al agua un régimen laminar. En caso de partículas muy finas puede ser necesaria la adaptación de aletas en horizontal o vertical para conseguir eliminar los torbellinos e imprimir un flujo laminar más estricto de la corriente del agua.
- 3º.- A la salida de la hendidura anterior se encontrará un deflector con un ángulo de inclinación que varía según la densidad de las partículas a decantar.

Este deflector produce el efecto de pérdida de energía de las partículas y del agua por choque contra él permitiendo que el agua ascienda por vasos comunicantes, mientras las partículas descienden por gravedad.
- 4º.- Posteriormente, el agua después del choque con el deflector, ascenderá por la parte superior de éste para circular hacia la salida del tanque de decantación, que se encuentra en la parte superior y en el lado opuesto a la entrada.

Durante este recorrido, por efecto de pérdida de velocidad, se depositarán partículas que antes no lo hayan hecho en la parte posterior del deflector sobre el que resbalarán hacia el fondo del tanque.

50.- El rebosadero superior de este tanque se conectará con la entrada de otro tanque semejante al anterior de tal modo que produzca nuevo efecto de decantación en cascada.

El cálculo de este decantador tendrá en cuenta:

- a) peso y volumen de las partículas a decantar.
- b) caudal del agua a verter.
- c) la viscosidad del agua que influye como un coeficiente de corrección respecto a la velocidad de las partículas.

La reducción de velocidad del agua se consigue calculando la altura del tanque de decantación y la inclinación del deflector.

El sentido de la corriente es paralelo a la dimensión más corta del tanque consiguiendo el caudal deseado por reparto del volumen del agua entrado a lo largo de la anchura de dicho tanque, tal como se indica en la figura nº 1 y 2.

La regulación del caudal del agua para mantener constante la velocidad, se conseguirá variando la anchura del tanque de decantación, llamando ancho a la dimensión del tanque que es perpendicular a la dirección del flujo del agua.

El caso límite para partículas muy finas será cuando el deflector tenga que ser unido por su parte superior con la rendija de entrada del agua al segundo compartimento (figura 1), haciendo que el agua pierda velocidad por ensanchamiento de la base de este segundo compartimento, pero se la obliga a seguir un camino descendente, que favorece el que las partículas caigan hacia el fondo en el seno del agua en movimiento y en su

misma dirección.

El fondo del segundo compartimento del tanque de decantación tendrá una forma de pirámide invertida tendente a concentrar en su cono los lodos del decantador.

Es de señalar que con el deflector colocado en la posición límite la capacidad de decantación es máxima y por lo tanto los líquidos turbios que con el decantador en esta posición no se clarifiquen, no pueden ser tratados con este método.

Las razones de que ciertas partículas no se depositen sería variadas, pero destacamos entre ellas la presencia de detergentes, aguas muy aireadas, presencia de aceites o disolventes en emulsión, etc.

En general se puede decir que este decantador puede ser de gran utilidad y eficacia en la industria cuyos vertidos arrastran sólidos en suspensión inorgánicos, como por ejemplo tratamiento de residuos de la industria galvánica, tenerías, industrias metalúrgicas, recirculación del agua en una misma industria, aguas de refrigeración, pretratamiento de aguas para bebida, etc.

Caso de que el tratamiento requiera una floculación previa, éste se reutilizaría añadiendo los reactivos dosificados en el mismo vertido a la entrada en un tanque de mezcla que iría previo al primer compartimento. Asimismo, podría adaptarse un sistema de aireación en el tanque, para facilitar la flotación, etc.

Experiencias realizadas y resultados obtenidos:

a) Aguas procedentes de la salida de un decantador gravimétrico, para refrigeración en industria metalúrgica:

- Sólidos en suspensión de entrada: 26,5 mg/l.
- Sólidos en suspensión a la salida del decantador: 7,3 mg/l.

b) De una industria de fabricación de fibras artificiales:

En este caso por ser la diferencia de material decantable muy pequeña, hemos comparado la DQO a la entrada del decantador y a la salida, encontrando los siguientes resultados:

- D.Q.O. entrada: 2332
- D.Q.O. salida: 2260

c) Agua procedente de un pozo de mina:

Este agua por ser procedente de un pozo a gran profundidad está exento de materia orgánica, siendo decantables sólidos en suspensión inorgánicos con los siguientes resultados:

- Sólidos en suspensión a la entrada: 4.320 mg/l
- Sólidos en suspensión a la salida: 736 mg/l

d) Aguas procedentes de un curso natural contaminado por el vertido de una población.

- D.Q.O. de entrada al decantador: 120
- D.Q.O. de salida del decantador: 40

e) Agua procedente de la destilación de alcohol a partir del vino (vinazas).

- D.Q.O. de entrada al decantador: 12.500
- D.Q.O. de salida del decantador: 4.200

f) Agua procedente de la salida de la lavadora de botellas de una industria alimentaria.

- D.Q.O. de entrada al decantador: 184 mg/l O_2
- D.Q.O. de salida del decantador: 80 mg/l O_2
- Sólidos en suspensión de entrada al decantador: 3.988 mg/l.
- Sólidos en suspensión de salida del decantador: 320 mg/l.

g) Agua procedente de salida de bomba de recirculación para su reutilización como refrigerante en una industria farmacéutica.

- D.Q.O. de entrada al decantador: 201 mg/l. O_2
- D.Q.O. de salida del decantador: 156 mg/l. O_2
- Sólidos en suspensión de entrada al decantador: 150 mg/l.
- Sólidos en suspensión de salida del decantador: 83 mg/l.

h) Agua procedente de la salida de una máquina de inyección de plástico, antes de ser bombeada a la torre de refrigeración.

- D.Q.O. de entrada al decantador: 180 mg/l. O_2
- D.Q.O. de salida del decantador: 105 mg/l. O_2
- Sólidos en suspensión de entrada al decantador: 336 mg/l.
- Sólidos en suspensión de salida del decantador: 72 mg/l.

Resumen:

El estudio de rendimientos de las muestras tratadas con este decantador, se encuentra en el párrafo tratamiento matemático, apartado III.7.6.

III.7. TRATAMIENTO MATEMATICO

III.7.1. Aplicación estadística a las series de valores de muestras de distinta naturaleza.

En los apartados III.2., III.4. y III.5. hemos indicado los resultados obtenidos al estudiar las muestras filtradas y sin filtrar por membrana.

Cada pareja de resultados tiene de común el hecho de corresponder a una misma muestra. Al ser la técnica de trabajo la misma, así como las condiciones, hemos obtenido series de datos comparables estadísticamente.

De las medidas de la dispersión elegidas para realizar la discusión estadística de los resultados, debemos hacer una mención especialísima, a la utilización de la prueba F en este trabajo. Además de emplear este test de homogeneidad en el estudio comparativo de dos muestras paralelas en las que se repite varias veces el ensayo de que se trate, vamos a aplicar la prueba F en los estudios de muchas muestras diferentes de cada parámetro que estudiemos.

Las razones son varias:

Todas las muestras las vamos a enfrentar en cada caso, a la misma técnica analítica.

Por ello, todas las muestras deben ofrecer una respuesta homogénea, o sea que pertenezcan a una misma población estadística, con la condición de que todas tengan características semejantes, y efectivamente en nuestro caso estudiamos índices de contaminación de aguas polucionadas, dentro de lí

mites comparables de los valores.

Según este criterio, podemos considerar, como se ha ce en otros estudios estadísticos, que todas las muestras pro vienen de fraccionar una muestra única.

En estas condiciones, tendremos un cierto coeficien te de divergencia entre ambas series que nos permitirá compa rar el efecto de un denominador común: los sólidos en suspen sión presentes.

- Utilizamos:

- . muestras comparables
- . condiciones de trabajo y reactivos idénticos

- Buscamos:

- . efecto estudiado o variable medida, común.

- Interpretamos:

- . con criterio de comparación, no de igualdad.

Con este criterio, tanto el coeficiente r como el F nos darán una imagen de comportamiento de series de valores enfrentadas apareadamente a técnicas idénticas.

Explicamos a continuación las razones para aplicar estos índices:

- Correlación (r): Nos indicará si entre los pares de valores existe proporcionalidad (mayor cuando r se aproxi me más a uno) la cual puede ser directa (+) o inversa (-) o si son completamente independientes (r igual a cero).

- Covarianza (P): Es un parámetro que utilizaremos para obtener la correlación, pero además nos da una idea del grado de dispersión de los resultados, con respecto a un va-

lor central o medio de todos ellos. Los datos estarán más exactamente distribuidos alrededor de dicho valor central cuanto más se aproxime P al valor cero. Nos dará una idea de la precisión.

- Desviación típica (S): También llamada desviación standard o error cuadrático medio de una determinación. Es la raíz cuadrada de la varianza y nos servirá para obtener el coeficiente de variación. Por sí solo nos ofrecerá una idea de homogeneidad entre las muestras estudiadas. Serán más homogéneas las muestras correspondientes a la misma serie de valores cuanto más se aproxime su valor a cero y serán más homogéneas entre sí dos series, cuanto más iguales entre sí sean los valores de (S) de cada una de las series.

- Cociente entre varianzas o prueba F : En nuestro caso, al compararle con el valor teórico de la tabla de Snedecor para un determinado intervalo de confianza (95% y 99%) y de acuerdo en cada caso con el número de grados de libertad, le interpretaremos como una comparación de dos métodos analíticos "per sé" y por la influencia del azar.

Así, si F experimental es mayor que F teórica para ambos niveles, los dos métodos tienen diferencias significativas no atribuibles al azar.

Si F experimental es mayor que F teórica para el nivel del 95% de probabilidad y menor que F teórica para el 99%, consideraremos que necesitaremos información adicional, como estudiar mayor número de datos o bien intervalos de valores más concretos.

Indicamos a continuación los resultados de aplicar los parámetros estadísticos descritos a los datos que obtenemos de las tablas XII, XV y XVII, obteniendo la tabla XX.

TABLA XX

Aplicación estadística a las series de valores de
muestras de distinta naturaleza

Muestras estudiadas	S_x	S_y	P	r	F_{exp}	$F_{teo. 95\%}$	$F_{teo. 99\%}$	grados libertad
Sólidos Sus. todas	56	55	3.110	1	1,03	1,4	1,4	125
Sol. en Sus. <25 mg/l.	5,5	5,15	28,09	0,99	1,13	1,4	1,4	104
Sol. en Sus. <10 mg/l.	2,53	2,41	6,03	0,99	1,11	1,4	1,4	77
DQO_r/DQO_d (dicr) todas	1705	1219	$1,9 \times 10^6$	0,93	1,96	1,4	1,4	96
DQO_a/DQO_d (perm) todas	917	598	$5,4 \times 10^5$	0,99	2,35	1,4	1,4	96
DQO_a (per)/ DQO_a (di) todas	917	1705	$1,4 \times 10^6$	0,91	3,45	1,4	1,4	96
DQO_d (per)/ DQO_d (di) todas	598	1219	$6,6 \times 10^5$	0,91	4,15	1,4	1,4	96
<120mg/l de O_2	31,3	19,5	340	0,55	2,57	1,6	1,9	56
<120 "	16,7	10,3	156	0,90	2,63	1,6	1,9	56
<120 "	16,7	31,3	62	0,12	3,52	1,6	1,9	56
<120 "	10,3	19,5	-24,5	-0,12	3,59	1,6	1,9	56
<120 "	1801	1198	$1,8 \times 10^6$	0,85	2,26	1,7	2,0	40
<120 "	1570	773	$9,6 \times 10^5$	0,79	2,63	1,7	2,0	40
<120 "	1570	1801	$2,1 \times 10^6$	0,75	2,07	1,7	2,0	40
<120 "	773	1198	8×10^5	0,86	2,40	1,7	2,0	40
DBO_{5a}/dis	12,1	21,7	255	0,97	3,21	1,60	1,90	55
$DBO_{5s.s.}/a$	11,4	12,7	129	0,88	1,25	1,60	1,90	55
$DBO_{5d}/s.s.$	12,1	11,5	67	0,48	1,10	1,60	1,90	55

III.7.2. Aplicación estadística a las series de valores de la misma muestra.

En la parte experimental del estudio realizado para sólidos en suspensión (apartado III.2.) Demanda Química de Oxígeno (III.4.) y Demanda Bioquímica de Oxígeno (III.5.) hemos incluido los resultados obtenidos analizando una misma muestra en cada caso, diez veces en las mismas condiciones.

Si deseamos conocer la reproducibilidad del método aplicando la membrana filtrante para retener los sólidos en suspensión o sin aplicarla, podemos recurrir también a la estadística estudiando algunos índices de dispersión a estas series de diez medidas. En nuestro caso hemos elegido los siguientes:

- Media aritmética: en nuestro caso nos representará el valor medio del resultado de medir diez veces la misma muestra.

- Amplitud: Es la diferencia entre el valor máximo y mínimo obtenido de la misma muestra, y nos representará en cierto modo el grado de seguridad del método. Para valores más pequeños mayor seguridad.

- Varianza: También llamada variación cuadrática media, es un índice de dispersión que nos va a permitir comparar dos series de muestra y conocer si ambos pertenecen al mismo universo o provienen de una misma población de datos. También la aplicaremos para la prueba F.

Si las varianzas son significativamente diferentes, estadísticamente diremos que los datos pertenecen a muestras de dos poblaciones distintas.

- Desviación típica: También llamada error cuadrático medio o desviación cuadrática media, es la raíz cuadrada de la varianza.

- Coefficiente de variación: Es un número puro, independiente de las unidades empleadas en la medida. Con este coeficiente podremos comparar según lo dicho, el tanto por ciento de dispersión que tiene el método estudiado.

- Error standard: Nos va a permitir calcular el error final estadístico del método, en función del error cuadrático medio.

Vamos a estudiar los datos de las tablas XIII, XVI, XVIII y XIX, que corresponden como hemos dicho anteriormente a series de diez medidas de una misma muestra, pero diferentes para cada índice de contaminación estudiado. Resulta de esta manera la tabla XXI, en la que cada columna indica lo expresado a continuación:

Columna 1) Media.

Columna 2) Amplitud.

Columna 3) Varianza.

Columna 4) Desviación típica.

Columna 5) Coeficiente de variación

Columna 6) Error standard.

Columna 7) Valor medio con el 95 % de probabilidad.

Columna 8) Valor medio con el 99 % de probabilidad.

Columna 9) Correlación (r).

Columna 10) F experimental.

Columna 11) F teórica.

Correlación y prueba F tienen el mismo significado que ya hemos explicado en el caso de series de muestras diferentes.

TABLA XXI.

Aplicación estadística a las muestras analizadas diez veces

Muestras estudiadas	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Solid.susp. papel filtro	462	56	300	17	3,7	5,5	462 ± 12	462 ± 17	0,93	5,4	297
solid.susp. membrana	481	22	46	7	1,4	2,14	480 ± 5	480 ± 7			
DQO agitada permanganato	24	5,6	2,93	1,72	7,17	0,54	$24 \pm 1,2$	$24 \pm 1,71$	0,31	2,55	297
DQO disuelta permanganato	17,6	3	0,71	0,85	4,82	0,27	$17,65 \pm 0,6$	$17,65 \pm 0,8$			
DQO agitada dicromato	49	16	26,4	5,13	10,51	1,62	$48,8 \pm 3,61$	$48,8 \pm 5,14$	0,89	15	297
DQO disuelta dicromato	17,2	4	1,56	1,25	7,27	0,49	$17,2 \pm 1,09$	$17,2 \pm 1,55$			
DBO ₅ agitada caso a)	40,3	21	32	5,65	14	1,78	40 ± 4	40 ± 6	0,95	16	297
DBO ₅ disuelta caso a)	7	5	2,75	1,67	25,15	0,52	7 ± 1	7 ± 2	0,66	1,18	297
DBO ₅ sol.susp. caso a)	25	6	3,3	1,82	7,43	0,57	25 ± 1	25 ± 2			
DBO ₅ agitada caso b)	23,2	11	10,8	3,28	14,14	1,03	$23,2 \pm 2,3$	$23,2 \pm 3,27$	0,99	5,5	297
DBO ₅ disuelta caso b)	14,2	4	2	1,41	10,07	0,44	$14 \pm 0,98$	$14 \pm 1,39$	0,89	1,5	297
DBO ₅ sol.susp. caso b)	23,4	6	3,6	1,9	8,12	0,6	$23,4 \pm 1,34$	$23,4 \pm 1,90$			
DBO _{5a} /DBO _{5s.s.} caso a)								0,99	10	297
DBO _{5a} /DBO _{5s.s.} caso b)								0,96	343	297

III.7.3.) Discusión de los resultados obtenidos en los apartados III.7.1 y III.7.2.

Procedemos ahora a la discusión de los resultados de las tablas XX y XXI separadamente para cada técnica de trabajo que hemos estudiado experimentalmente a lo largo de esta memoria.

III.7.3.1.) Sólidos en suspensión.

- Existe una perfecta proporcionalidad directa entre los valores obtenidos filtrando por membrana y sin filtrar, considerando todos los resultados.

Por ello puede afirmarse que consideradas las dos series de valores como dos variables, una puede influenciarse por la otra, y conocida la ecuación que las ligue, podemos calcular $y = f(x)$, resultando los valores indicados en este mismo apartado, en el punto III.7.7. Aplicación analítica al estudio de sólidos en suspensión.

- Considerando los resultados de 25 mg/l. presentes o inferiores, la proporcionalidad es directa, pero ya no es perfecta.

- Por ser el valor experimental de F menor que el teórico a ambos niveles de probabilidad, no hay diferencia significativa entre los métodos. La diferencia entre los pares de valores estadísticamente son debidas al azar. Químicamente interpretamos este azar debido a la diferencia de comportamiento de la muestra al ser filtrada por papel de filtro o por membrana.

III.7.3.2.) Demanda Química de Oxígeno

- Existe proporcionalidad o correlación directa entre los resultados, a excepción de los obtenidos de la Demanda Quí

mica de Oxígeno del disuelto, tanto al permanganato como al dicromato, para el caso de la serie de valores menores de 120 mg/l de O_2 .

- La cierta analogía directa existente entre los pares de valores corresponde al hecho de que todos ellos valoran el mismo fenómeno: sustancias oxidables presentes en el agua.

- Las varianzas son significativamente diferentes y al no ser la misma muestra para todas las medidas, sino la misma muestra para cada par de valores, las determinaciones son distintas; estadísticamente se trata de dos ensayos diferentes. Químicamente interpretamos que no son las técnicas de trabajo las que van a resultar perfeccionadas con la inclusión de la membrana, sino que debemos considerar que el estudio de la Demanda Química de Oxígeno del agua con todos los sólidos en suspensión presentes, no es comparable con el mismo estudio en ausencia de los sólidos en suspensión, constituyendo por lo tanto dos medidas diferentes.

III.7.3.3.) Demanda Bioquímica de Oxígeno

- Existe proporcionalidad o correlación directa entre todos los pares de valores, es casi perfecta entre la $D.B.O_5$ agitada y $D.B.O_5$ disuelta. Es muy importante entre $D.B.O_5$ disuelta y $D.B.O_5$ de sólidos en suspensión.

- En orden de magnitud la $D.B.O_5$ agitada puede aparecer mayor o menor que la resultante de medir por separado este parámetro para agua filtrada y para sólidos en suspensión.

- La F experimental es mayor que la teórica en la primera correlación y menor en la segunda y tercera.

Este es el único caso que se presenta en estos estudios que hemos realizado, con series de varias muestras.

Estos resultados, deben ser interpretados químicamente, considerando el hecho de que se presentan en los dos apareamientos de valores de la $D.B.O_5$ en los que intervienen los sólidos en suspensión. Químicamente diremos como en el caso de sólidos en suspensión, que la diferencia, entre los dos métodos no es significativa, y si se presenta puede ser debida simplemente al azar de la preparación de las muestras, al hecho de que la filtración por membrana descubre cualidades de la muestra suficientemente representativas.

III.7.4.) Aplicación estadística a los errores de los resultados experimentales.

Vamos a aplicar este tratamiento matemático a los valores experimentales obtenidos en el estudio de sólidos en suspensión y de Demanda Bioquímica de Oxígeno.

Ello es debido a que en ambos casos hemos considerado que estamos aplicando la misma técnica para obtener datos de un mismo ensayo.

No ha ocurrido así en el caso de la Demanda Química de Oxígeno, de cuyo estudio hemos llegado a la conclusión de que no son comparables los ensayos realizados con agua sin filtrar y filtrada. Hemos visto en el apartado anterior que pertenecían los datos a dos universos estadísticos diferentes.

Por todo lo anterior los criterios de error experimental que aparecen al comparar resultados obtenidos filtrando y sin filtrar por membrana podremos aplicarlos a sólidos en suspensión y $D.B.O_5$ y no a $D.Q.O.$

III.7.4.1.) Sólidos en suspensión

A fin de estudiar los límites de error a las determinaciones estudiadas ordenamos los resultados de la tabla XII

por orden de menor a mayor valor de mg/l. obtenidos con papel de filtro, y obtenemos la tabla XXII en la que las columnas representan lo siguiente:

La columna 1) Es el número de la muestra que corresponde con el de la tabla XII.

La columna 2) mg/l. por papel de filtro, de cada muestra.

La columna 3) La diferencia entre la columna 2 y los mg/l., obtenidos para cada muestra en la filtración por membrana de la tabla XII. Si aplicamos el mismo criterio que en la discusión del error teórico, estos valores de la columna 3 representan los errores absolutos experimentales de cada valoración de la columna 2.

La columna 4) Representa el error relativo correspondiente a cada muestra que se obtiene a partir de los valores de las columnas 2 y 3.

La columna 5) Expresa lo mismo que la anterior pero en tantos por ciento.

Tabla XXII

Errores experimentales de sólidos en suspensión

1	2	3	4	5
Muestra	mg/l.	E_a	$E_r \leq$	
29	1,2	0,2	0,167	17%
99	1,2	0,1	0,083	8%
76	1,3	0,2	0,153	15%
3	1,4	0,2	0,143	14%
48	1,4	0,2	0,143	14%
1	1,5	0,1	0,067	7%
43	1,5	0,2	0,133	13%
82	1,6	0,2	0,125	13%
86	1,6	0,0	0	0
45	1,8	0,5	0,278	28%
46	1,8	0,4	0,222	22%
100	1,8	0,3	0,167	17%
96	1,9	0,2	0,105	11%
47	2,0	0,2	0,105	11%
26	2,2	0,7	0,318	32%
39	2,2	0,6	0,272	27%
56	2,2	1,0	0,454	45%
105	2,2	0,7	0,318	32%
63	2,3	1,3	0,565	57%
75	2,3	1,8	0,783	78%
91	2,3	0,4	0,174	17%
106	2,3	0,2	0,087	9%
112	2,3	0,7	0,304	30%
68	2,4	0,7	0,292	29%
42	2,5	0,4	0,760	76%
73	2,6	0,2	0,077	8%
72	2,7	0,6	0,222	22%

Sigue la tabla XXII

1	2	3	4	5
Muestra	mg/l	E _a	E _r %	
83	2,7	0,5	0,185	19%
102	2,7	0,4	0,148	15%
14	2,8	0,2	0,071	7%
32	2,9	0,1	0,034	3%
104	2,9	0,3	0,034	3%
36	2,9	0,3	0,103	10%
92	3,0	0,4	0,133	13%
123	3,1	0,6	0,194	20%
33	3,2	0,4	0,125	13%
80	3,3	1,3	0,394	40%
101	3,4	1,2	0,353	35%
61	3,5	0,2	0,057	6%
95	3,5	0,3	0,086	9%
19	3,7	0,4	0,108	11%
27	3,7	0,0	0	0
67	4,0	1,2	0,300	30%
38	4,1	1,0	0,244	24%
54	4,1	1,8	0,439	44%
6	4,4	0,3	0,068	7%
88	4,7	0,6	0,128	13%
23	4,9	1,0	0,204	20%
122	4,9	0,3	0,061	6%
77	5,1	1,1	0,216	22%
65	5,2	1,4	0,269	27%
98	5,3	0,7	0,132	13%
58	5,6	0,5	0,089	9%
40	5,9	2,1	0,356	37%
11	6,1	1,6	0,262	26%

Sigue la tabla XXII

1	2	3	4	5
Muestra	mg/l.	E_a	$E_r \leq$	
31	6,1	0,9	0,147	15%
50	6,1	-0,1	0	0
108	6,1	0,3	0,049	5%
93	6,2	0,7	0,113	11%
70	6,4	0,4	0,062	6%
28	6,6	0,3	0,045	5%
118	7,0	0,0	0	0
37	7,3	1,7	0,233	23%
52	7,3	0,1	0,014	1%
13	7,6	0,7	0,092	9%
21	7,6	0,8	0,105	11%
35	7,6	1,0	0,131	13%
51	7,6	0,6	0,079	8%
34	8,2	1,4	0,170	17%
85	8,6	0,9	0,105	11%
24	8,8	0,5	0,057	6%
30	8,9	0,1	0,011	1%
49	8,9	0,1	0,011	1%
89	9,1	1,1	0,121	12%
8	9,4	0,5	0,053	5%
44	9,6	0,4	0,042	4%
9	9,8	0,6	0,061	6%
10	10,0	3,2	0,320	32%
69	10,0	2,2	0,220	22%
79	10,7	1,4	0,131	13%
66	10,8	1,1	0,102	10%
55	11,0	0,2	0,018	2%

Sigue la tabla XXII

1	2	3	4	5
Muestra	mg/l.	E_a	$E_r \leq$	
87	11,2	1,0	0,089	9%
120	11,2	0,8	0,071	7%
74	11,4	2,1	0,184	18%
84	12,2	1,2	0,098	10%
2	12,8	0,1	0,008	1%
90	13,6	0,2	0,015	2%
113	13,9	2,1	0,151	15%
81	14,5	0,5	0,034	3%
41	14,7	1,3	0,088	9%
22	15,1	1,4	0,093	9%
78	15,4	1,9	0,123	12%
111	15,5	1,5	0,097	10%
94	16,3	1,8	0,110	11%
57	19,0	2,0	0,105	11%
107	20,5	2,5	0,122	12%
53	20,9	1,1	0,053	5%
103	20,9	1,1	0,053	5%
7	22,1	9,9	0,448	45%
62	24,1	0,8	0,033	3%
116	24,2	1,8	0,074	7%
4	30,8	0,4	0,013	1%
5	30,8	7,8	0,253	25%
121	31,5	0,5	0,016	2%
12	32,2	6,1	0,189	19%
25	32,7	5,7	0,174	17%
15	32,8	2,6	0,079	8%

1	2	3	4	5
Muestra	mg/l.	E_a	$E_r \leq$	
64	38,9	2,8	0,072	7%
71	41,2	4,8	0,116	12%
109	42,9	2,1	0,049	5%
110	44,4	2,6	0,058	6%
119	48,9	3,1	0,063	6%
60	52,4	0,7	0,013	1%
125	68,4	1,5	0,022	2%
18	71,2	11,0	0,154	15%
115	92,5	6,5	0,070	7%
117	116,8	0,2	0,002	0
16	122,7	0,8	0,006	1%
97	125,1	4,9	0,039	4%
59	141,0	11,0	0,078	8%
20	198,7	0,1	0	0
114	201,8	9,2	0,046	5%
17	225,2	4,4	0,019	2%
124	235,0	16,0	0,068	7%

Estudiando los valores presentados en la tabla XXII vemos que los resultados que se expresan pueden agruparse como sigue en la tabla XXIII.

Tabla XXIII
=====

Agrupación de errores para estudiar la frecuencia absoluta y relativa de la participación de las muestras de sólidos en suspensión

Número de medidas comprendidas en el intervalo de clase cero de e_r ...	Frecuencias		
	1	2	3
id.id. entre los límites 0,001 al 0,099 de e_r	6	5%	67%
id.id. " " " 0,100 al 0,199 "	55	44%	70%
id.id. " " " 0,200 al 0,299 "	37	30%	89%
id.id. " " " 0,300 al 0,399 "	13	11%	92%
id.id. " " " 0,400 al 0,499 "	8	6%	100%
id.id. " " " 0,500 al 0,599 "	3	2%	100%
id.id. " " " 0,600 al 0,800 "	1	0	100%
id.id. " " " 0,800 en adelante	2	2%	100%
	0		
	125	100%	81%

En donde en:

La columna 1) Se indica la frecuencia absoluta del total de muestras, cada uno de cuyos valores representa un tanto por ciento.

La columna 2) Se indica la frecuencia relativa del total de muestras y en

La columna 3) En qué proporción participan las muestras de valor igual o menor a 30 mg/l. en los % de la columna 2) o en los absotos de la columna 1).

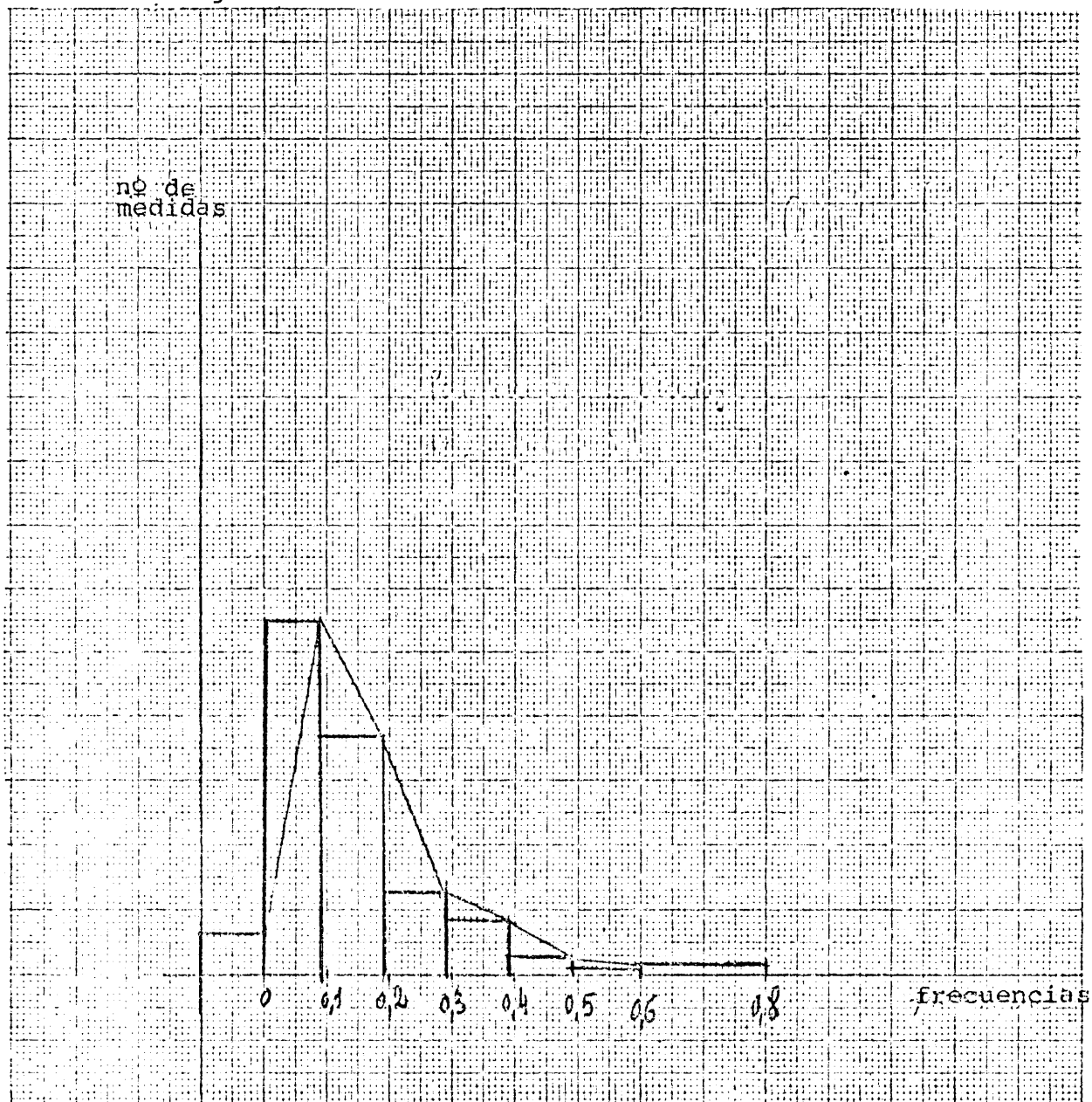
De esta tabla de reparto de frecuencias, obtenemos las siguientes conclusiones:

- a) de 125 muestras estudiadas, 102 tenían menos de 30,1 mg/l. de sólidos en suspensión a calcinación. Estas muestras no fueron compuestas para este trabajo, sino que se utilizaron tal como llegaron al laboratorio para otros estudios. Ello representa que el 81% de las muestras estudiadas en el Centro de Investigaciones del Agua durante el tiempo que tardó en realizarse este estudio, tenían menos de 30,1 mg/l. de sólidos en suspensión.
- b) El error generalmente admitido en la valoración de este parámetro ahora estudiado, es el 10%. Ello supone que el 50% aproximadamente de las muestras estudiadas, habrían sido valoradas dentro del margen de error.
- c) El otro 50% habría sido valorado con errores comprendidos entre el 11% y el 80%.
- d) Las muestras con 30 mg/l., a pesar de representar el 81% en las frecuencias absolutas y relativas del total de muestras, no participan por igual con su 81% en todos los intervalos.
- e) Que precisamente en los intervalos bajos de clase cero y hasta el límite del 10%, es donde en menor proporción participan.
- f) Que en los intervalos altos, a partir de clase 0,3 hasta superiores ocupan el 100% de la frecuencia.
- g) Que en el 50% de muestras que hubieran sido valoradas incorrectamente, es decir con un error superior al 10%, el 70% de ellas provienen del grupo de menos de 30 mg/l.
- h) Que los errores de la tabla XII no presentan ningún carácter sistemático respecto al valor mg/l., si bien los mayores del 10% son más frecuentes en las muestras de menos de 30 mg/l.

- i) Que los errores de menor valor absoluto son los más frecuentes, ocupando el 42% del total los comprendidos entre clase cero y clase 0,5.
- j) El 5% de las muestras estudiadas no presentan error entre el resultado de ambas valoraciones, luego no ha existido error de filtración ni de heterogeneidad de muestra (ó para ser más precisos, estos errores están dentro de las teorías admitidas por la tabla X y XI.
- k) Los errores son siempre del mismo signo.

Gráfica 3^a

Polígono de frecuencias de la tabla XXIII



III.7.4.2.) Demanda Química de Oxígeno

Por las experiencias y estudio de resultados que hemos efectuado de este índice de contaminación, sabemos que no podemos relacionar la D.Q.O. de la muestra filtrada, con la D.Q.O. de la muestra agitada. Resulta ser la aplicación de la misma técnica a la medida de dos parámetros diferentes, (III.7.3.2.). Es por ello, que no realizamos estudio matemático de aplicación estadística a los errores de los resultados experimentales.

III.7.4.3.) Demanda Bioquímica de Oxígeno

Aplicamos el mismo criterio que en la discusión del error de sólidos en suspensión, para lo cual, de la tabla XVII de valores experimentales de D.B.O₅, obtenemos la tabla XIV en la que:

La columna 1) Es la diferencia entre los valores obtenidos experimentalmente para la D.B.O₅ de sólidos en suspensión columna (d) (tabla XVII) menos los valores calculados, columna (e) (tabla XVII).

La columna 2) Son los resultados experimentales obtenidos para la D.B.O₅ agitada, columna (b) (Tabla XVII)

La columna 3) Son los errores relativos correspondientes a las medidas de la columna 2, considerando como error absoluto los valores indicados en la columna 1.

Tabla XXIV
=====

Errores experimentales de D.B.O₅

1	2	3
d - e	b	$e_r = \frac{d - e}{b}$
1	65	0,015
2	20	0,100
15	75	0,200
0	35	0

Sigue la tabla XXIV

1	2	3
$d - e$	b	$e_r \leq \frac{d - e}{b}$
0	35	0
9	70	0,129
0	20	0
8	40	0,200
-3	16	0,188
1	20	0,050
1	11	0,091
0	36	0
-2	8	0,250
0	9	0
-1	23	0,04
-4	8	0,500
0	10	0
2	10	0,200
-1	15	0,067
-2	12	0,167
-5	25	0,200
0	30	0
-1	28	0,036
0	29	0
3	10	0,300
4	24	0,17
2	15	0,13
0	8	0
1	46	0,02
14	42	0,330

1	2	3
d - e	b	$e_r \leq \frac{d - e}{b}$
0	23	0
5	64	0,080
1	35	0,030
0	13	0
12	50	0,240
0	14	0
8	36	0,220
-1	9	0,110
2	10	0,200
-3	38	0,080
-5	60	0,080
-6	45	0,130
12	25	0,470
-29	80	0,360
-2	35	0,060
0	14	0
-5	50	0,100
3	13	0,230
11	30	0,370
-2	40	0,050
-1	10	0,100
-2	9	0,020
8	45	0,080
-4	15	0,270
2	110	0,020

Estudiando los valores presentados en la tabla XXIV vemos que los resultados que se expresan pueden agruparse como sigue en la tabla XXV.

Tabla XXV
=====

Agrupación de errores para estudiar la frecuencia absoluta y relativa de la participación de las muestras de Demanda

Bioquímica de Oxígeno

						Frecuencias	
Número de medidas comprendidas						1	2
en el intervalo de clase cero de $e_r =$						13	23,0%
id.id. entre los límites 0,001 y 0,099 de e_r						15	27,3%
id.id.	"	"	0,1	y 0,199	"	11	20,0%
id.id.	"	"	0,2	y 0,299	"	10	18,0%
id.id.	"	"	0,3	y 0,399	"	4	7 %
id.id.	"	"	0,4	y 0,499	"	1	1 %
id.id.	"	"	0,5	y 0,599	"	1	1 %

En donde:

La columna 1) Indica la frecuencia absoluta del total de muestras, cada uno de cuyos valores representa un tanto por ciento.

La columna 2) Que indica la frecuencia relativa del total de muestras.

De esta tabla de reparto de frecuencias, obtenemos las siguientes conclusiones:

- a) Muestras de clase cero. Son aquellas en las que la suma de los resultados de sus $D.B.O_5$ del filtrado y $D.B.O_5$ de sólidos en suspensión se corresponde con la $D.B.O_5$ agitada. El valor obtenido de su $D.B.O_5$ por el ensayo tradicional es fiable.

- b) Muestras con error entre 0,001 y 0,099. Son las más numerosas y son aquellas cuyos resultados de $D.B.O_5$ del filtrado más $D.B.O_5$ de sólidos en suspensión difieren de la $D.B.O_5$ agitada menos del 1% de su valor. También serían sus resultados fiables.
- c) Muestras con error entre 0,1 y 0,2. Representan la quinta parte del total y son aquellas cuyos resultados de $D.B.O_5$ del filtrado más la $D.B.O_5$ sólidos en suspensión difieren menos de un 20%, pero más de un 10% de la $D.B.O_5$ agitada. Se puede considerar que ya empiezan a entrar en la incertidumbre de su valor verdadero. Convendría valorar estas muestras con el criterio de los dos parámetros de $D.B.O_5$ de las sustancias disueltas y $D.B.O_5$ sólidos en suspensión.
- d) Id. con error entre 0,2 y 0,3. Semejante al caso anterior incluso en volumen de participación en el total.
- e) Id. con error entre 0,3 y 0,4.
Representan el 7% del total muestreado. No se conoce su valor verdadero. Habría que recurrir a realizar muchas mediciones de la misma muestra.
Un error entre el 30 y el 40 % es excesivo.
Su $D.B.O_5$ agitada no es representativa. Habría necesariamente que valorar esta muestra con el criterio de parámetros parciales, $D.B.O_5$ de las sustancias disueltas, y $D.B.O_5$ sólidos en suspensión.
- f) Id. con error entre 0,4 y 0,6.
Representa el 2% de total y se aplica el caso anterior.

III.7.5.) Aplicación estadística de probabilidades

III.7.5.1.) A los resultados experimentales de sólidos en suspensión

Estudiamos los valores de la tabla XXI columna 8 y encontramos que los casos más desfavorables del valor medio con el 99% de probabilidad de seguridad son 445 mg/l. en su límite inferior (papel de filtro), y 487 mg/l. en su límite superior (membrana). Encontramos que la diferencia entre ambos es de 42 mg/l., o sea el 9%.

Realizamos la misma consideración en los casos más favorables. Ha resultado entre ambos una concordancia igual a siete, es decir, de darse estos supuestos los dos métodos de filtración coincidirían siete veces en sus resultados. La probabilidad de que esto ocurra se pueda estudiar desde dos aspectos:

a) Matemático, que nos dice que la probabilidad de que este suceso ocurra es:

$$\begin{array}{rcl}
 - \text{casos favorables} & = & 49 \text{ (se solapan 7 en cada muestra)} \\
 - \text{casos posibles} & = & 476 \text{ (una muestra aporta 35 y la otra)} \\
 - \text{Probabilidad} & = & \frac{49}{525} = 0,1 \qquad 15
 \end{array}$$

es decir de cada diez ensayos deberían de coincidir una vez los resultados.

b) Químico, que depende de la homogeneización de la muestra a estudiar, así como de la valoración de las diez muestras obtenidas para analizar.

Este último valor de homogeneización solo lo podemos conocer después de efectuado el análisis.

Diremos con L. Gascó (28) que "los métodos estadísticos, al igual que otros métodos matemáticos, tienen sus limitaciones cuando se aplican a la química analítica, porque no pueden revelar lo que no está implícito en los datos". En nuestro caso, no pueden revelar las características de las muestras.

Así podemos decir que el ± 17 de la columna 8 tabla XXI es el resultado de tres sumandos:

- a) error debido a la homogeneidad de la muestra;
- b) error de filtración del papel;
- c) el conjunto de los otros errores del método.

Por semejante razonamiento, el ± 7 de la misma columna, está compuesto por los mismos errores anteriores, excepto el b).

III.7.5.2. Según la teoría de Laplace

Al aplicar la teoría de Laplace (50) a la probabilidad de que el análisis de una muestra de agua esté dentro o fuera del error admitido usualmente en el método, encontraremos estudiando la tabla XXII y XXIV que:

Sólidos en suspensión:	52% dentro,	48% fuera.
D.B.O ₅:	29% "	71% "

III.7.6) Decantador

La importancia del tratamiento previo al vertido de los sólidos en suspensión, cuantifica la de este decantador que viene a hacer una aportación sensible al ahorro de espacio y de energía, de los que necesitada está la industria, a la vez que ofrece unos rendimientos muy sensibles, en los vertidos estudiados, que estimamos representativos.

Los rendimientos obtenidos con diversas muestras de aguas, de acuerdo con los resultados mencionados en el apartado III.6., se concentran en la siguiente tabla

Tabla XXVI
=====

% de reducción de unidades de contaminación estudiadas con muestras tratadas en el decantador del 20% al 30% de unidades de contaminación reducidas en el ver- tido, tras el tratamiento.....1 muestras									
"	30%	"	39%	"	"	"	"	"0 "
"	40%	"	49%	"	"	"	"	"2 "
"	50%	"	59%	"	"	"	"	"1 "
"	60%	"	69%	"	"	"	"	"2 "
"	70%	"	79%	"	"	"	"	"2 "
"	80%	"	89%	"	"	"	"	"1 "
"	90%	"	99%	"	"	"	"	"2 "

III.7.7. Aplicación analítica al estudio de sólidos en suspensión

Se procesan los datos de la tabla XI y obtenemos la siguiente ecuación:

$$y = -0,23 + 0,92x + 0,00028x^2$$

siendo su derivada primera:

$$\frac{\delta y}{\delta x} = 0,92 + 0,00056x$$

y la segunda:

$$\frac{\delta^2 y}{\delta x^2} = 0,00056$$

de donde deducimos las siguientes consecuencias:

a) El valor de la primera derivada es prácticamente constante, entre los límites en que se verifica el ensayo, porque cualquier valor de x tiene un efecto muy pequeño al sumarse al término 0,92

b) La pendiente de la curva tiene un valor creciente para valores positivos de x .

c) Existe un mínimo en el punto:

$$x = -1.643$$

$$y = -0.755$$

d) corta con los ejes:

. al $x - x'$ en los puntos:

$$x = 3,75$$

$$x' = -3.289$$

. al $y - y'$ en el punto:

$$y = -0,23$$

e) Por todo ello puede considerarse que la función es prácticamente una línea recta en el intervalo de nuestros datos.

Como hemos dicho, estos datos de la tabla XII han sido procesados en el ordenador del Instituto de Automática Industrial, incluyendo en el anexo 1 los resultados, así como los comentarios correspondientes.

- A partir de $x = 288$ los valores de y crecen más deprisa que los de x .
- Para valores inferiores de $x = 3,75$, y daría valores negativos, como esto no es físicamente posible, suponemos que la función en estos pequeños valores está influida por los grandes, por lo que repetimos el mismo procesamiento por ordenador para los datos menores a 50 mg/l., cuyo detalle incluimos en el anexo 2 para el que sirve las mismas explicaciones que en el anexo 1.

La ecuación resultante es:

Valores menores de 50 mg/l.

$$y = 0,046 + 0,871x + 0,00123x^2$$

siendo su derivada primera:

$$\frac{\delta y}{\delta x} = 0,871 + 0,00246x$$

y la segunda:

$$\frac{\delta y}{\delta x} = 0,00246$$

Es de características semejantes a la general, excepto que el término independiente es positivo.

Puntos singulares son:

a) existe un mínimo en el punto:

$$x = -354$$

$$y = -154$$

b) corta con los ejes:

. al $x - x'$ en los puntos:

$$y = 0$$

$$x_1 = -0,065$$

$$x_2 = -708$$

. al $y - y'$ en los puntos:

$$x = 0$$

$$y = -0,046$$

En este caso a la inversa que en el general, para la $x=0$ la y presenta aún valor positivo, estimamos que estos valores de hasta 50 mg/l. no se corresponden con la misma función y repetimos por ordenador los datos menores de 25 mg/l., cuyo detalle incluimos en el anexo 3, para el que sirven las mismas explicaciones anteriores:

La ecuación resultante es:

Valores menores de 25 mg/l.

$$y = -1,02 + 0,89x + 0,0019x^x$$

siendo su derivada primera:

$$\frac{\delta y}{\delta x} = 0,89 + 0,0038x$$

y la segunda:

$$\frac{\delta^2 y}{\delta x^2} = 0,0038$$

Es de características semejantes a la general, incluso con el término independiente negativo.

Puntos singulares son:

a) existe un mínimo en el punto:

$$x = -234$$

$$y = -105$$

b) corta con los ejes:

. al $x - x'$ en los puntos:

$$y = 0$$

$$x_1 = 1,15$$

$$x_2 = -469$$

. al $y - y'$ en los puntos:

$$x = 0$$

$$y = -1,02$$

Esta ecuación vuelve a recuperar el caracter general de que si la $x = 0$ la y presenta valor negativo, lo que se corresponde nuevamente con la experiencia y la teoría de errores de filtración, puesto que si $y = 0$ o sea la filtración por papel de filtro no encuentra sólidos en suspensión, la membrana aún encuentra 1, 15 mg/l.

III.7.8.) Conclusiones a los tratamientos matemáticos

Podemos afirmar que en un laboratorio que estudie muchas muestras, de procedencia muy variada, la filtración por membrana proporcionaría mayor certeza a los resultados, en el 48% de los casos que estudien sólidos en suspensión. en el 71% de los casos que estudien D.B.O₅.

- Tabla de FRECUENCIAS XXII

Al aplicar a las muestras de agua el mismo test (método), la variable (resultado aparece con un valor que referido al supuesto verdadero, tiene unos límites de error relativos comprendidos entre cero y ochenta por ciento.

Del estudio de éstos límites y del error estándar admitido del método encontramos que el noventa y cinco por ciento de las muestras pueden mejorar su cuantificación con la filtración previa por membrana y por lo tanto esta filtración produce un efecto de aumentar la eficacia de método. Esto ha-

ría que las muestras que se valoran fuera de los límites de error, se incorporarían dentro de ellos.

- Errores estadísticos.

Si estudiamos en conjunto la tabla XX y la XXI observaremos que las valoraciones de las muestras que se han filtrado por membrana, vienen efectuadas finalmente por errores estadísticos igual o menores que los admitidos en los standards actuales para cada determinación.

Esto nos lleva a la conclusión estadística de que la filtración previa de la muestra por membrana, confiere al método ó técnica de trabajo, mayor exactitud y mayor precisión.

- Correlación de la tabla XX y de la XXI

Todas las series de parejas de valores encontrados en éste trabajo, presentan analogía y hemos visto que, en mayor ó menor grado, todos los apareamientos tratados originan dos series de variables $X=f(Y)$, con interrelación lineal directa. Unicamente aparece un caso de analogía inversa entre DBO y oxidabilidad, ambas disueltas.

PRUEBA F

Contrastamos la hipótesis de la igualdad de varianzas, aplicando el test para determinar si existe diferencia significativa en el método analítico que conduce a los resultados obtenidos.

Estudiamos para ello, dentro de los distintos métodos de valoración investigados, las series completas de muestras distintas, con las que estamos elaborando la generalidad de éstas conclusiones.

Así según la tabla XX, encontramos:

Sólidos en suspensión:

No existe diferencia significativa, luego el método no ha variado con la filtración por membrana.

D.Q.O. al permanganato:

Existe diferencia significativa, luego estamos comparando dos determinaciones diferentes.

D.Q.O. al dicromato:

Se confirma que existe diferencia significativa con lo que estamos también ante dos determinaciones diferentes, como en el caso anterior.

D.B.O₅

Existe diferencia significativa entre la valoración D.B.O₅ agitada y D.B.O₅ del filtrado. Esto quiere decir que también estamos ante dos determinaciones diferentes.

No existe diferencia significativa entre la valoración D.B.O₅ agitada y D.B.O₅ sólidos en suspensión, lo que significa que las dos determinaciones son equivalentes, en el sentido de que se están refiriendo al mismo universo estadístico.

A esta misma conclusión se llega al comparar D.B.O₅ del filtrado con D.B.O₅ de sólidos en suspensión.

La conclusión final que podemos destacar de la prueba F, es que las determinaciones que valoran sólidos en suspensión, resultan ser del mismo universo estadístico que aquellas a las que se enfrentan, aunque éstas entre sí resulten ser diferentes.

IV CONCLUSIONES

12.- La investigación realizada para conocer, (independiente de los datos facilitados por los fabricantes), las características más importantes que poseen las membranas filtrantes consideradas como más adecuadas para aplicarlas en las técnicas que proponemos en esta memoria son:

- a) Tamaño de poro: 0,45 μ m. En recuentos especiales se recomienda considerar esta característica.
- b) Incineración: Las membranas no dejan ceniza después de 2 horas de estar sometidas a 700° C.
- c) Peso: Se ha calculado el peso de la membrana y realizado el estudio de errores correspondientes.
El peso medio aplicable cuando en la determinación no influya un error absoluto de 1,3 mg. es de 84 mg.
- d) Las sustancias solubles en agua de la membrana (extratable) deben ser tenidas en cuenta en la determinación de la oxidabilidad química, tanto al permanganato como al dicromato, cuando las magnitudes encontradas son inferiores a 10 mg/l. de oxígeno, ya que su valor es del orden de 1 mg/l. de oxígeno. En los otros casos puede desprejarse, por estar incluido en el límite de error admitido.
- e) No se han encontrado valores uniformes en la oxidabilidad química de la membrana.
- f) En relación con los valores encontrados respecto a la Demanda Bioquímica de Oxígeno de la membrana ($D.B.O_5 = 0,6 \mu$ m. mg/l. de oxígeno) por ser despreciables, no es necesario tenerlos en cuenta.

20.- Se propone un método, utilizando las membranas filtrantes, para determinar la materia en suspensión de un agua, normalizando la técnica con arreglo a las condiciones siguientes:

a) Tamaño de poro: 0,45 m.

b) Volumen a filtrar: 200 ml. (excepcionalmente 100 ml.)

Este método que proponemos se manifiesta imprescindible si queremos obtener resultados representativos cuando la muestra a estudiar contiene 50 mg/l. de sólidos en suspensión o menos.

30.- Se propone un sistema de decantación que por acción de la gravedad y aplicando un deflector consigue separaciones de sólidos en suspensión presentes en el agua.

40.- Se propone un método para recuento y medida de partículas presentes en suspensión en el agua, método original que por su sencillez y eficacia se manifiesta como muy importante.

50.- Se propone un método utilizando las membranas filtrantes para determinar la Demanda Química de Oxígeno al permanganato o al dicromato, de las materias oxidables, en suspensión o en disolución, aprovechando la uniformidad del filtrado obtenido con las membranas. La D.Q.O. de los sólidos en suspensión se debe hacer por diferencia debido a la no uniformidad de la oxidabilidad de la membrana.

60.- Se propone un método utilizando las membranas filtrantes para determinar la demanda bioquímica de oxígeno, tanto de las sustancias disueltas como de los sólidos en suspensión, pudiéndose hacer esta última directamente sobre los retenidos por la membrana por ser la D.B.O₅ de esta, despreciable (0,6 mg/l. de oxígeno).

V BIBLIOGRAFIA

=====

- (1) AFNOR
Association Française de Normalisation
Norma n^o E 48-651
- (2) AFNOR
Association Française de Normalisation
Détermination de la Demande Chimique en Oxygène (DCO)
Norma n^o T90-101
- (3) AFNOR
Association Française de Normalisation
Détermination de la Demande Biochimique en Oxygène (DBO)
Norma n^o T90-103
- (4) ARP
Aerospace Recommended Practice
Society of Automotive Engineers, Inc.
Norma n^o 598 A
- (5) ARP
Aerospace Recommend Practice
Society of Automotive Engineers, Inc.
Norma n^o 743
- (6) ARP
Aerospace Recommend Practice
Society of Automotive Engineers, Inc.
Norma n^o 785
- (7) ASTM
American Society for Testing and Materials
Norma n^o D1888/74
- (8) ASTM
American Society for Testing and Materials
Norma n^o D2276
- (8') ASTM
American Society for Testing and Materials
Oxygen Demand Chemical
Norma n^o 1252-67/74

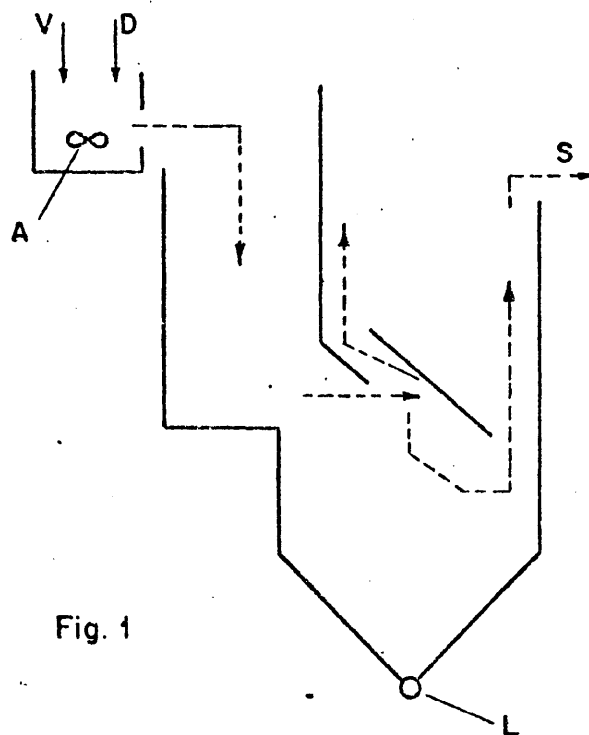
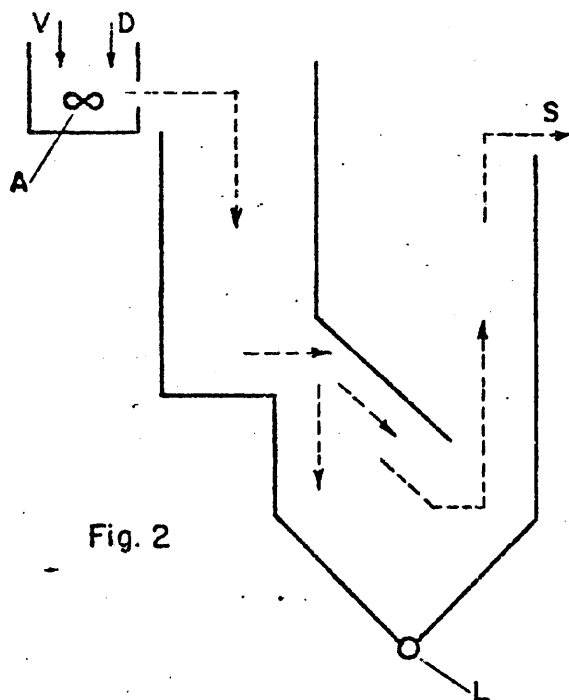
- (9) Barsof, K. (1932)
Ztschr. f. Mikrobiol. 1, 4,
Ibid. 2, 292
Ibid. 4, 912
- (10) Bechhold, H. (1908)
Durchlässigkeit von Ultrafeinfiltern.
Z. f. phys. Chem. 64, 328.
- (11) Bigelow, S. L. (1907)
The permeabilities of collodion, gold beaters skin,
parchment paper and porcelain Membranes.
Amer. J. Chem. Soc. 29.
- (12) Brown, N. (1915)
On the preparation of collodion membranes of
differential permeability
Biochem. H. (Brit.) 9, 591.
- (13) Bustos, A. (1975)
II Curso de Diplomados en Técnicas para
el Control de Polución de las Aguas
Tema 8.A. Estadística
Ed. Centro de Estudios del Medio Ambiente (CEMA)
- (14) Catalán, J. G. (1969)
Química del Agua
Ed. Blume
- (15) Carter, M. J. (1976)
Journal Water Pollution Control Federation
Vol. 48, nº 4, 652.
- (16) Degrémont (1976)
Mémento Technique de L'eau
- (17) Documentos de Investigación Hidrológica
Suplemento Científico de la Revista Agua nº 7 (1969)
Instituto de Hidrología (C.S.I.C.)
- (18) Duclaux, M. J. (1914)
Procédé pour la purification de la nitrocellulose
Brevet D'Invention No. 461.785 vom 29. 12.1920
- (19) Duclaux, M. J. (1920)
Procédé de traitement des éthers de cellulose.
Brevet D'Invention No. 511.593 vom 29. 12.

- (20) Duclaux, M. J. (1921)
Procédé d'utilisation des membranes, dites ultrafil-
tres, à la filtration industrielle et application de
ce procédé à la dialyse
Brevet D'Invention No. 512.287 vom 9. 7.
- (21) Duclaux, M. J. (1921)
Procédé traitement des eaux de lavage et, en particulier,
des eaux de lavage des laines.
Brevet D'invention No. 527.543 vom 26. 10.
- (22) Duclaux, M. J. (1923)
Procédé de clarification et de stabilisation des
boissons et autres liquides fermentes ou non.
Brevet D'Invention No. 554.304 vom 8. 6.
- (23) Eckerlin, G. (1925)
Über das Arbeiten mit Membranfiltern.
Kl. Mitt. f. Mithl. d. Vereins f. Wasserversorg. u.
Abwässerbeseitigung e. V. S. 119
- (24) Ederer, S.A.P. (1925)
The effect of surface active substances on the
diffusion of water through membranes.
Am. Proc. Soc. exper. Biol. 23, 66
- (25) Frank, E. (1969)
Análisis de Medidas Eléctricas
Ed. del Castillo
- (26) FTMS
Federal Test Method Standard
Norma n° 3:009-T
- (27) Furman, W.
Análisis Químico Cuantitativo
Manuel Marín y C^{ia} Editores.
- (28) Gascó, L. (1971)
VII Curso de Análisis Químico Instrumental
Los métodos estadísticos en química analítica
Junta de Energía Nuclear (Instituto de Estudios Nucleares)
- (29) Gore, W. L.
Métodos Estadísticos para Experimentación Química
y Tecnológica
Ed. Tecnos, S.A.

- (30) Guerout, M. (1872)
Sur les Dimension des Intervalles poreux des Membranes.
C. r. Acad. Sci. 75, 1809
- (31) Guy, B. H. (1969)
Laboratory Theory and Methods for Sediment Analysis
Tech. Water-Resources Inv., Bk 5, Chap. C1
- (32) Hamilton, L. F. y Simpson, S. G. (1975)
Cálculos de Química Analítica
Ed. del Castillo, S.A.
- (33) Harris, F. K. (1951)
Electrical Measurements
National Bureau of Standards
- (34) Hitchcock, D. I. (1926)
The size of pores in collodion membranes.
Amer. J. Gen. Physiol. 9, 755.
- (35) Hoffmann, W. (1932)
Die Reinigung von Wasser, insbesondere von
Trinkwasser durch Filtration.
Fortschr. d. Landwirtschaft 7, 511.
- (36) Honold, Ec., Skau, E. (1954)
Application of mercury-intrusion method for determination
of pore size distribution to membrane filters.
Science 120, 805
- (37) INTA
Normalización Aeroespacial Española
Norma nº 150483A
- (38) INTA
Normalización Aeroespacial Española
Norma nº 150511
- (39) IP
Institute of Petroleum
Norma nº 216
- (40) ISO
International Standards Office
Medida del Oxígeno Disuelto, Método Iodométrico
Norma nº 5813

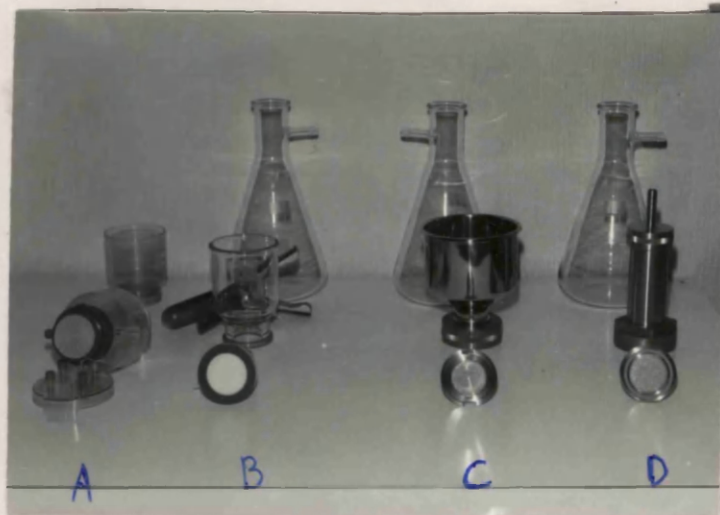
- (41) ISO
International Standards Office
Determinación de la Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO)
Método de Dilución y Siembra
Norma nº 5815
- (42) Jiménez Salas, J. A. (1951)
Mecánica del Suelo y sus Aplicaciones a la Ingeniería
Ed. Dossat, S.A.
- (43) Joyner, T (1964)
The Determination and Distribution of Particulate
Aluminum and Iron in Coastal Waters of The Pacific
Northwest: Journal Marine Research, v. 22, P. 259-268
- (44) Karo (1961)
Electrical Measurements and the Calculation of the Errors
Involved.
Macdonald: London.
- (45) Kolthoff, I. M. (1972)
Análisis Químico Cuantitativo
Nigar, S.R.L., Librería y Ed.
- (46) Krüger, A. P. a. Ritter, R.C. (1930)
The preparation of a graded series of ultrafilters
and measurements of their pore sizes.
Amer. J. Gen. Physiol. 13, 409.
- (47) Lamotte, M. (1971)
Initiation aux Méthodes Statistiques en Biologie
Masson & C^{ie}, Editeurs
- (48) Navarro Borrás, F.
Estadística Matemática
- (49) Riley, J. P. (1965)
Analytical Chemistry of Sea Water, in Riley, J. P.,
and Skirrow, George, eds.,
Chemical Oceanography
v. 2: New York, Academic Press, p. 295
- (50) Ríos, Sixto (1959)
Iniciación Estadística
- (51) Rodier, J. (1960)
L'Analyse Chimique et Physico-chimique de L'eau
DUNOD

- (53) Standard Methods
For the Examination of Water and Wastewater
Oxygen Demand Biochemical
Norma nº 507
Oxygen Demand (Chemical)
Norma nº 508
- (54) USP
United States Pharmacopeia
Norma nº 19
- (55) Vian, A. y Ocon, J. (1959)
Elementos de Ingeniería Química (Operaciones básicas)
Ed. Aguilar
- (56) Weatherford, R. L. a. Larson, T. E. (1959)
Preparation of suspended solids samples for
radioactivity counting.
Analytical Chemistry 31, 11

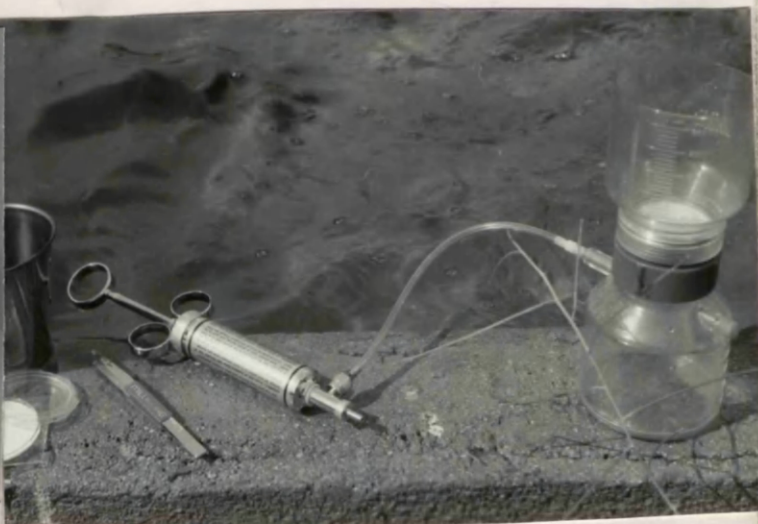


[Handwritten signature]

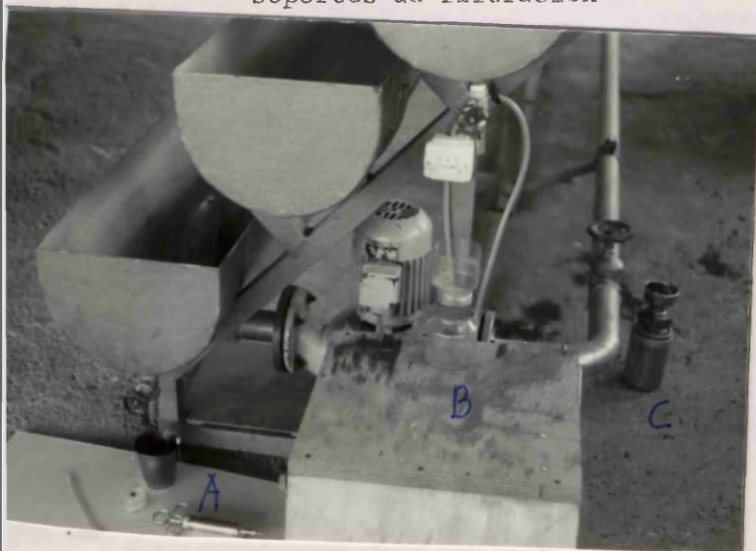
Figura representativa del Decantador Dinámico, según
patente nº 457.213 solicitada en 25 de Marzo del 77
(SISTEMA DE DECANTADOR DINAMICO POR GRAVEDAD CON DEFLECTOR)



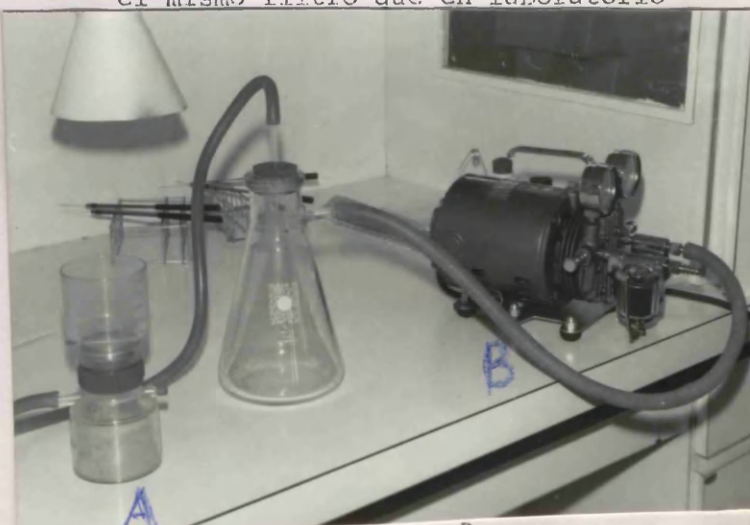
Fotografía 1^a
Soportes de filtración



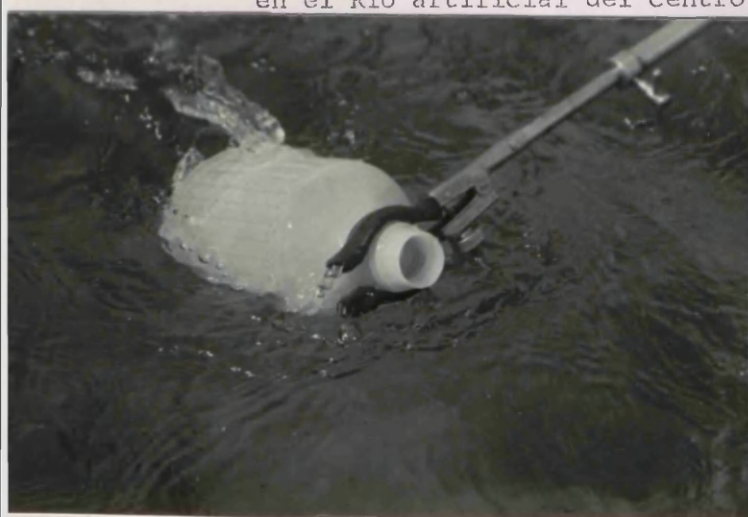
Fotografía 2^a
Filtración en el campo utilizando
el mismo filtro que en laboratorio



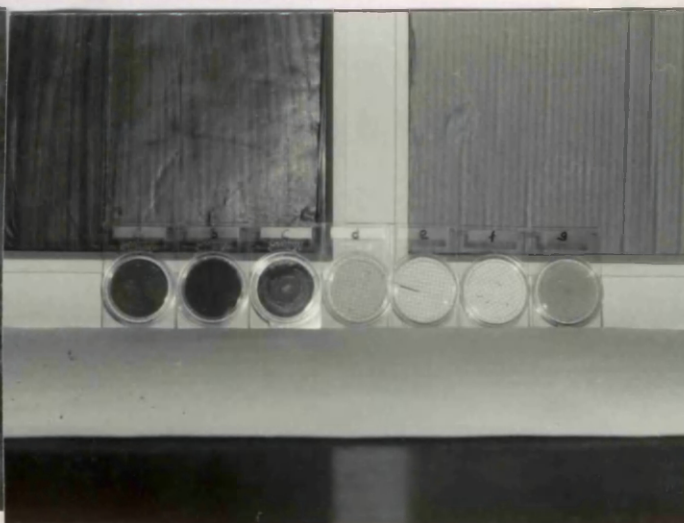
Fotografía 3^a
Tres sistemas toma muestras (a,b,c)
en el Río artificial del Centro



Fotografía 4^a
Sistema de filtración en el
laboratorio



Fotografía 5^a
Frasco toma muestras en río,
acequias, etc., con pinza y prolongador.



Fotografía 6^a
Membranas preparadas para recuento
y medida de partículas.
La única válida sería la f.

ANEXO 1

Corresponde a los datos de la tabla XI tomados en su totalidad.

Incluye las siguientes hojas:

- . Hoja nº 1.- Gráfica obtenida con la nube de puntos.
- . Hoja nº 2.- Entrada del programa.
- . Hoja nº 3.- Coeficientes calculados, para la ecuación de segundo grado
- . Hoja nº 4.- Columna valor medido:
Representa los valores obtenidos en la filtración por papel. A su derecha en la misma columna los dos dígitos representan el exponente de cada número indicado por la máquina.

Columna valor calculado:
Es el que tendría el valor medido al cumplirse la función obtenida al principio.
Los dos dígitos de la derecha indican asimismo el exponente.

Columna error:
Representa la diferencia en por ciento entre el valor medido y el que resultaría calculado por la función.
- . Hoja nº 5.- Representa lo mismo que el anterior.
- . Hoja nº 6.- Representa la contribución que cada coeficiente calculado según la hoja nº 3 aporta a la función

De esta contribución vemos que el coeficiente 2 es de 0,92, que es el coeficiente de x , tiene una contribución sobre la función prácticamente del total.

. Hoja nº 7.- La columna "densidad":

Representa el tanto por ciento de casos en los que el error es menor que el valor de la primera columna y mayor que la anterior, también de la primera columna. Está comprendido entre ambos valores.

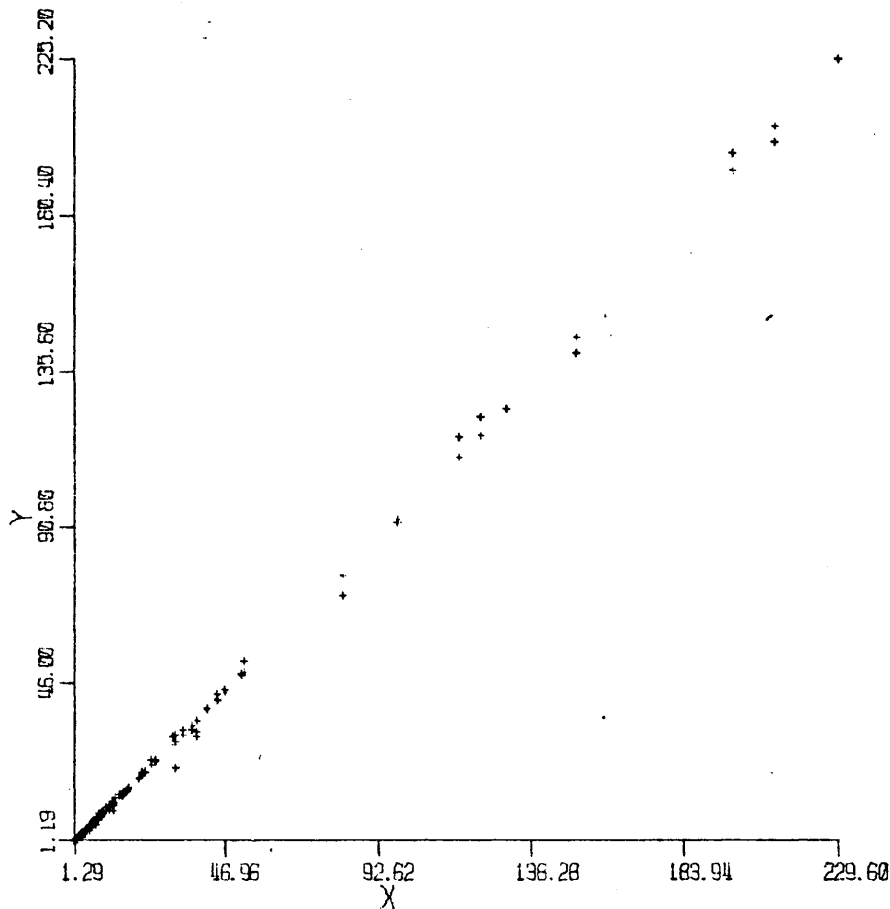
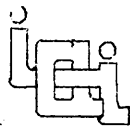
La columna "probabilidad":

Representa el tanto por ciento de casos en los que el error es menor que el valor de la primera columna.

La columna "número de asteriscos":

Representa una aproximación a la representación gráfica de este valor.

181.-



ESTE PROGRAMA USA 2 VARIABLES

182.-

X1 HA SIDO ASIGNADO A LA VARIABLE 2 DEL REGISTRO DE DATOS
X2 HA SIDO ASIGNADO A LA VARIABLE 1 DEL REGISTRO DE DATOS

EL POLINOMIO QUE AJUSTAMOS ES

C0
+C1 *X1
+C2 *X1**2
= X2

INSTITUTO DE
INDUSTRIAL

COEFICIENTES CALCULADOS

183.-

C1 = -0.23486292E 00 ✓

C2 = 0.91905791E 00 ✓

C3 = 0.27817822E-03 ✓

$$Y = C_1 + C_2 X + C_3 X^2$$

$$Y = -0,2348 + 0,9190 X + 0,2781 X^2$$

VALOR MEDIDO

VALOR CALCULADO

ERROR

184.-

0.15000000E 01	0.12363420E 01	21.3%
0.12800000E 02	0.11667274E 02	9.7%
0.14000000E 01	0.12363420E 01	13.2%
0.30799999E 02	0.28710535E 02	7.3%
0.30799999E 02	0.35655247E 02	13.6%
0.44000001E 01	0.40908542E 01	7.6%
0.22100000E 02	0.29647228E 02	25.5%
0.93999996E 01	0.88910742E 01	5.7%
0.98000002E 01	0.93534260E 01	4.8%
0.10000000E 02	0.11945170E 02	16.3%
0.60999999E 01	0.68583760E 01	11.1%
0.32200001E 02	0.35373112E 02	9.0%
0.75999999E 01	0.74124818E 01	2.5%
0.28000000E 01	0.25248146E 01	10.9%
0.32799999E 02	0.31522287E 02	4.1%
0.12270000E 03	0.11751163E 03	4.4%
0.22520000E 03	0.22544533E 03	0.1%
0.71199997E 02	0.77191299E 02	7.8%
0.37000000E 01	0.35379505E 01	4.6%
0.19870000E 03	0.19346785E 03	2.7%
0.75999999E 01	0.75048513E 01	1.3%
0.15100000E 02	0.15005326E 02	0.6%
0.49000001E 01	0.51972628E 01	5.7%
0.88000002E 01	0.83364344E 01	5.6%
0.32700001E 02	0.34151104E 02	4.2%
0.22000000E 01	0.24327445E 01	9.6%
0.37000000E 01	0.31694598E 01	16.7%
0.65999999E 01	0.61198812E 01	7.8%
0.12000000E 01	0.10523634E 01	14.0%
0.88999996E 01	0.80591908E 01	10.4%
0.60999999E 01	0.62121735E 01	1.8%
0.29000001E 01	0.25248146E 01	14.9%
0.32000000E 01	0.30773506E 01	4.0%
0.81999998E 01	0.86137295E 01	4.8%
0.75999999E 01	0.76896095E 01	1.2%
0.29000001E 01	0.27089713E 01	7.1%
0.73000002E 01	0.80591908E 01	9.4%
0.40999999E 01	0.44595630E 01	8.1%
0.22000000E 01	0.23406801E 01	6.0%
0.59000001E 01	0.71354036E 01	17.3%
0.14700000E 02	0.14541277E 02	1.1%
0.25000000E 01	0.24327445E 01	2.8%
0.15000000E 01	0.13283395E 01	12.9%
0.96000004E 01	0.89835339E 01	6.9%
0.18000000E 01	0.18804418E 01	4.3%
0.18000000E 01	0.17884108E 01	0.6%
0.20000000E 01	0.17884108E 01	11.8%
0.14000000E 01	0.12363420E 01	13.2%
0.88999996E 01	0.80591908E 01	10.4%
0.60999999E 01	0.52894993E 01	15.3%
0.75999999E 01	0.73201165E 01	3.8%
0.73000002E 01	0.65813990E 01	10.9%
0.20900000E 02	0.20119049E 02	3.9%
0.40999999E 01	0.51972628E 01	21.1%
0.11000000E 02	0.10093480E 02	9.0%
0.22000000E 01	0.27089713E 01	18.8%
0.19000000E 02	0.19188030E 02	1.0%
0.55999999E 01	0.53817415E 01	4.1%
0.14100000E 03	0.14588898E 03	3.4%
0.52400002E 02	0.49351467E 02	6.2%
0.35000000E 01	0.31694598E 01	10.4%
0.24100000E 02	0.22822151E 02	5.6%
0.23000000E 01	0.30773506E 01	25.3%

INSTITUTO DE
INDUSTRIAL

0.38900002E 02	0.38573574E 02	0.8%
0.51999998E 01	0.58430367E 01	11.0%
0.10800000E 02	0.10741318E 02	0.5%
0.40000000E 01	0.45517602E 01	12.1%
0.24000001E 01	0.26168900E 01	8.3%
0.10000000E 02	0.11019047E 02	9.2%
0.64000001E 01	0.60275941E 01	6.2%
0.41200001E 02	0.41686054E 02	1.2%
0.27000000E 01	0.28010576E 01	3.6%
0.25999999E 01	0.23406801E 01	11.1%
0.11400000E 02	0.12223117E 02	6.7%
0.23000000E 01	0.26168900E 01	12.1%
0.13000000E 01	0.11443498E 01	13.6%
0.50999999E 01	0.54739890E 01	6.8%
0.15400000E 02	0.15748094E 02	2.2%
0.10700000E 02	0.10926465E 02	2.1%
0.33000000E 01	0.39986897E 01	17.5%
0.14500000E 02	0.13613595E 02	6.5%
0.16000000E 01	0.14203426E 01	12.6%
0.27000000E 01	0.27089713E 01	0.3%
0.12200000E 02	0.12130462E 02	0.6%
0.86000004E 01	0.85212927E 01	0.9%
0.16000000E 01	0.12363420E 01	29.4%
0.11200000E 02	0.11019047E 02	1.6%
0.46999998E 01	0.46439581E 01	1.2%
0.91000004E 01	0.91684694E 01	0.7%
0.13600000E 02	0.12501113E 02	8.8%
0.23000000E 01	0.22486215E 01	2.3%
0.30000000E 01	0.28931499E 01	3.7%
0.61999998E 01	0.61198812E 01	1.3%
0.16299999E 02	0.16491219E 02	1.2%
0.35000000E 01	0.32615740E 01	7.3%
0.19000000E 01	0.16963854E 01	12.0%
0.12510000E 03	0.12493554E 03	0.1%
0.53000002E 01	0.52894993E 01	0.2%
0.12000000E 01	0.96038240E 00	25.0%
0.18000000E 01	0.16963854E 01	6.1%
0.34000001E 01	0.36300874E 01	6.3%
0.27000000E 01	0.26168900E 01	3.2%
0.20900000E 02	0.20119049E 02	3.9%
0.29000001E 01	0.27089713E 01	7.1%
0.22000000E 01	0.24327445E 01	9.6%
0.23000000E 01	0.20645206E 01	11.4%
0.20500000E 02	0.21050625E 02	2.6%
0.60999999E 01	0.56585021E 01	7.8%
0.42889999E 02	0.41686054E 02	2.9%
0.44369999E 02	0.43573352E 02	1.8%
0.15500000E 02	0.15469515E 02	0.2%
0.23000000E 01	0.25248146E 01	8.9%
0.13900000E 02	0.14541277E 02	4.4%
0.20180000E 03	0.20607112E 03	2.1%
0.92500000E 02	0.93478294E 02	1.0%
0.24200001E 02	0.23848692E 02	1.5%
0.11680000E 03	0.11110290E 03	5.1%
0.70000000E 01	0.62121735E 01	12.7%
0.48900002E 02	0.48308342E 02	1.2%
0.11200000E 02	0.10833890E 02	3.4%
0.31500000E 02	0.29459845E 02	6.9%
0.49000001E 01	0.45517602E 01	7.7%
0.30999999E 01	0.31694598E 01	2.2%

COEFICIENTE # CONTRIBUCION

186.-

1	5.410%	✓
2	104.770%	✓
3	0.641%	✓

INSTITUTO DE ASESORIA INDUSTRIAL

ERROR DENSIDAD PROBABILIDAD

187.-

5.000	43.902 ✓	43.902*****
10.000	28.455	72.358*****
15.000	17.886 ✓	90.244*****
20.000	4.878	95.122**
25.000	2.439 ✓	97.561*
30.000	2.439 ✓	100.000*
35.000	0.000	100.000*
40.000	0.000	100.000*
45.000	0.000	100.000*
50.000	0.000	100.000*
55.000	0.000	100.000*
60.000	0.000	100.000*
65.000	0.000	100.000*
70.000	0.000	100.000*
75.000	0.000	100.000*
80.000	0.000	100.000*
85.000	0.000	100.000*
90.000	0.000	100.000*
95.000	0.000	100.000*
100.000	0.000	100.000*

ESTE PROGRAMA USA 2 VARIABLES

189.-

X1 HA SIDO ASIGNADO A LA VARIABLE 2 DEL REGISTRO DE DATOS
X2 HA SIDO ASIGNADO A LA VARIABLE 1 DEL REGISTRO DE DATOS

EL POLINOMIO QUE AJUSTAMOS ES

C0
+C1 *X1
+C2 *X1**2
= X2

INSTITUTO DE
INDUSTRIAL

COEFICIENTES CALCULADOS

190.-

$$\begin{aligned} C1 &= 0.45946121E-01 = 0.0459 \\ C2 &= 0.87135106E-00 = 0.871 \\ C3 &= 0.12370055E-02 = 0.00123 \end{aligned}$$

$$y = C_1 + C_2x + C_3x^2$$

$$y = +0.0459 + 0.871x + 0.00123x^2$$

INSTITUTO DE ACUMULACION
INDUSTRIAL

VALOR MEDIDO

VALOR CALCULADO

ERROR

191.-

0.15000000E 01	0.14432745E 01	3.9%
0.12800000E 02	0.11492224E 02	11.4%
0.14000000E 01	0.14432745E 01	3.0%
0.30799999E 02	0.28436251E 02	8.3%
0.30799999E 02	0.35523190E 02	13.3%
0.44000001E 01	0.41686215E 01	5.6%
0.22100000E 02	0.29386028E 02	24.8%
0.93999976E 01	0.87935600E 01	6.9%
0.98000002E 01	0.92417917E 01	6.0%
0.10000000E 02	0.11763316E 02	15.0%
0.60999999E 01	0.68286910E 01	10.7%
0.32200001E 02	0.35233246E 02	8.6%
0.75999999E 01	0.73633776E 01	3.2%
0.28000000E 01	0.26711323E 01	4.8%
0.32799999E 02	0.31293005E 02	4.8%
0.37000000E 01	0.36392796E 01	1.7%
0.75999999E 01	0.74525781E 01	2.0%
0.15100000E 02	0.14760014E 02	2.3%
0.49000001E 01	0.52299776E 01	6.3%
0.88000002E 01	0.82565002E 01	6.6%
0.32700001E 02	0.33979401E 02	3.8%
0.22000000E 01	0.25832675E 01	14.8%
0.37000000E 01	0.32868798E 01	12.6%
0.65999999E 01	0.61171622E 01	7.9%
0.12000000E 01	0.12682620E 01	5.4%
0.88999976E 01	0.79883032E 01	11.4%
0.60999999E 01	0.62060165E 01	1.7%
0.29000001E 01	0.26711323E 01	8.6%
0.32000000E 01	0.31988413E 01	0.0%
0.81999998E 01	0.85249186E 01	3.8%
0.75999999E 01	0.76310544E 01	0.4%
0.29000001E 01	0.28469365E 01	1.9%
0.73000002E 01	0.79883032E 01	8.6%
0.40999999E 01	0.45220113E 01	9.3%
0.22000000E 01	0.24954271E 01	11.8%
0.59000001E 01	0.70959229E 01	16.9%
0.14700000E 02	0.14304236E 02	2.8%
0.25000000E 01	0.25832675E 01	3.2%
0.15000000E 01	0.15308180E 01	2.0%
0.96000004E 01	0.88831568E 01	8.1%
0.18000000E 01	0.20565975E 01	12.5%
0.18000000E 01	0.19689056E 01	8.6%
0.20000000E 01	0.19689056E 01	1.6%
0.14000000E 01	0.14432745E 01	3.0%
0.88999976E 01	0.79883032E 01	11.4%
0.60999999E 01	0.53185849E 01	14.7%
0.75999999E 01	0.72742009E 01	4.5%
0.73000002E 01	0.65616827E 01	11.3%
0.20900000E 02	0.19814381E 02	5.5%
0.40999999E 01	0.52299776E 01	21.6%
0.11000000E 02	0.99602480E 01	10.4%
0.22000000E 01	0.28469365E 01	22.7%
0.19000000E 02	0.18889837E 02	0.6%
0.55999999E 01	0.54072165E 01	3.6%
0.52400002E 02	0.49802563E 02	5.2%
0.35000000E 01	0.32868798E 01	6.5%
0.24100000E 02	0.22509544E 02	7.1%
0.23000000E 01	0.31988413E 01	28.1%
0.38900002E 02	0.38532303E 02	1.0%
0.51999998E 01	0.58507471E 01	11.1%
0.10800000E 02	0.10590197E 02	2.0%
0.40000000E 01	0.46104202E 01	13.2%
0.24000001E 01	0.27590220E 01	13.0%

INSTITUTO DE RECURSOS
INDUSTRIAL

0. 10000000E 02	0. 10860545E 02	7. 9%
0. 64000001E 01	0. 60283327E 01	6. 2%
0. 41200001E 02	0. 41761681E 02	1. 3%
0. 27000000E 01	0. 29348755E 01	8. 0%
0. 25999999E 01	0. 24954271E 01	4. 2%
0. 11400000E 02	0. 12034629E 02	5. 3%
0. 23000000E 01	0. 27590220E 01	16. 6%
0. 13000000E 01	0. 13557560E 01	4. 1%
0. 50999999E 01	0. 54958735E 01	7. 2%
0. 15400000E 02	0. 15490541E 02	0. 6%
0. 10700000E 02	0. 10770405E 02	0. 7%
0. 33000000E 01	0. 40803361E 01	19. 1%
0. 14500000E 02	0. 13394538E 02	8. 3%
0. 16000000E 01	0. 16183859E 01	1. 1%
0. 27000000E 01	0. 28469365E 01	5. 2%
0. 12200000E 02	0. 11944166E 02	2. 1%
0. 86000004E 01	0. 84354210E 01	2. 0%
0. 16000000E 01	0. 14432745E 01	10. 9%
0. 11200000E 02	0. 10860545E 02	3. 1%
0. 46999998E 01	0. 46988544E 01	0. 0%
0. 91000004E 01	0. 90624256E 01	0. 4%
0. 13600000E 02	0. 12306167E 02	10. 5%
0. 23000000E 01	0. 24076118E 01	4. 5%
0. 30000000E 01	0. 30228398E 01	0. 8%
0. 61999998E 01	0. 61171622E 01	1. 4%
0. 16299999E 02	0. 16222656E 02	0. 5%
0. 35000000E 01	0. 33749425E 01	3. 7%
0. 19000000E 01	0. 18812385E 01	1. 0%
0. 53000002E 01	0. 53185849E 01	0. 3%
0. 12000000E 01	0. 11807930E 01	1. 6%
0. 18000000E 01	0. 18812385E 01	4. 3%
0. 34000001E 01	0. 37274413E 01	8. 8%
0. 27000000E 01	0. 27590220E 01	2. 1%
0. 20900000E 02	0. 19814381E 02	5. 5%
0. 29000001E 01	0. 28469365E 01	1. 9%
0. 22000000E 01	0. 25832675E 01	14. 8%
0. 23000000E 01	0. 22320549E 01	3. 0%
0. 20500000E 02	0. 20741396E 02	1. 2%
0. 60999999E 01	0. 56732607E 01	7. 5%
0. 42889999E 02	0. 41761681E 02	2. 7%
0. 44369999E 02	0. 43731991E 02	1. 5%
0. 15500000E 02	0. 15216409E 02	1. 9%
0. 23000000E 01	0. 26711323E 01	13. 9%
0. 13900000E 02	0. 14304236E 02	2. 8%
0. 24200001E 02	0. 23537291E 02	2. 8%
0. 70000000E 01	0. 62060165E 01	12. 8%
0. 48900002E 02	0. 48701069E 02	0. 4%
0. 11200000E 02	0. 10680288E 02	4. 9%
0. 31500000E 02	0. 29195873E 02	7. 9%
0. 49000001E 01	0. 46104202E 01	6. 3%
0. 30999999E 01	0. 32868798E 01	5. 7%

192.-


INSTITUTO DE
INDUSTRIAL

COEFICIENTE #

CONTRIBUCION

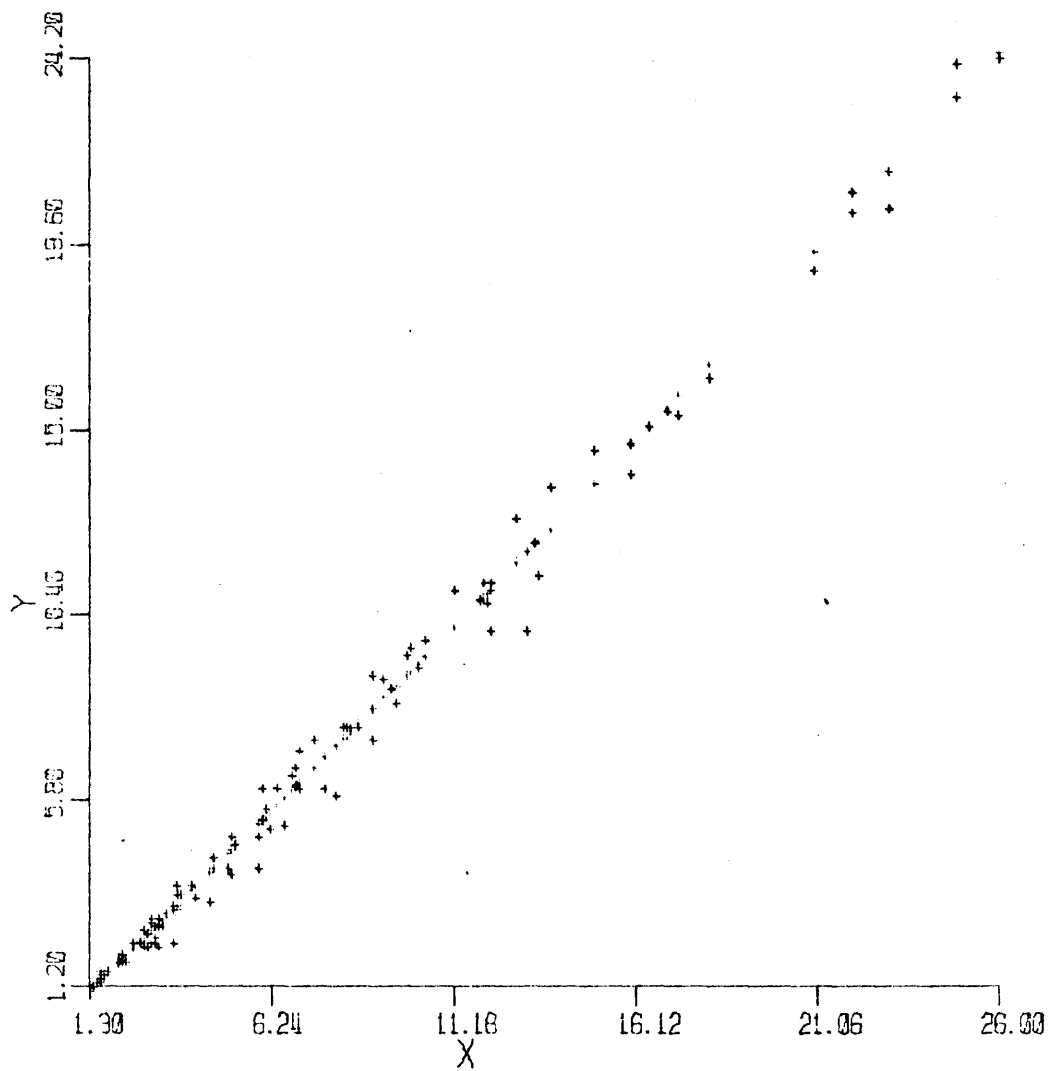
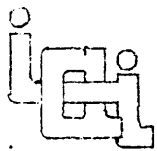
193.-

1	1.063%
2	97.379%
3	1.558%



INSTITUTO DE ESTADÍSTICA Y CENSOS
INDUSTRIA

5.000	48.246	48.246*****
10.000	27.193	75.439*****
15.000	18.421	93.860*****
20.000	2.632	96.491*
25.000	2.632	99.123*
30.000	0.877	100.000*
35.000	0.000	100.000*
40.000	0.000	100.000*
45.000	0.000	100.000*
50.000	0.000	100.000*
55.000	0.000	100.000*
60.000	0.000	100.000*
65.000	0.000	100.000*
70.000	0.000	100.000*
75.000	0.000	100.000*
80.000	0.000	100.000*
85.000	0.000	100.000*
90.000	0.000	100.000*
95.000	0.000	100.000*
100.000	0.000	100.000*



ESTE PROGRAMA USA 2 VARIABLES

X1 HA SIDO ASIGNADO A LA VARIABLE 2 DEL REGISTRO DE DATOS
X2 HA SIDO ASIGNADO A LA VARIABLE 1 DEL REGISTRO DE DATOS

EL POLINOMIO QUE AJUSTAMOS ES

C0
+C1 *X1
+C2 *X1*X2
= X2

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES
INDUSTRIALES

COEFICIENTES CALCULADOS

197.-

C1 = -0.10227360E 00

C2 = 0.88923836E 00

C3 = 0.19814535E-02

$$y = -1,02 + 0,89X + 0,0019X^2$$

VALOR MEDIDO

VALOR CALCULADO

ERROR

198.-

0.15000000E 01	0.13255802E 01	13.2%
0.12800000E 02	0.11698434E 02	9.4%
0.14000000E 01	0.13255802E 01	5.6%
0.44000001E 01	0.41209168E 01	6.8%
0.93999996E 01	0.88953876E 01	5.7%
0.98000002E 01	0.93601189E 01	4.7%
0.10000000E 02	0.11980921E 02	16.5%
0.60999999E 01	0.68623419E 01	11.1%
0.75999999E 01	0.74149075E 01	2.5%
0.28000000E 01	0.25832744E 01	8.4%
0.37000000E 01	0.35769117E 01	3.4%
0.75999999E 01	0.75071397E 01	1.2%
0.15100000E 02	0.15109610E 02	0.1%
0.49000001E 01	0.52132072E 01	6.0%
0.88000002E 01	0.83390188E 01	5.5%
0.22000000E 01	0.24931817E 01	11.8%
0.37000000E 01	0.32150342E 01	15.1%
0.65999999E 01	0.61278081E 01	7.7%
0.12000000E 01	0.11465437E 01	4.7%
0.88999996E 01	0.80613689E 01	10.4%
0.60999999E 01	0.62194862E 01	1.9%
0.29000001E 01	0.25832744E 01	12.3%
0.32000000E 01	0.31246638E 01	2.4%
0.81999998E 01	0.86170254E 01	4.8%
0.75999999E 01	0.76917253E 01	1.2%
0.29000001E 01	0.27635791E 01	4.9%
0.73000002E 01	0.80613689E 01	9.4%
0.40999999E 01	0.44843798E 01	8.6%
0.22000000E 01	0.24031284E 01	8.5%
0.59000001E 01	0.71384463E 01	17.3%
0.14700000E 02	0.14632792E 02	0.5%
0.25000000E 01	0.24931817E 01	0.3%
0.15000000E 01	0.14151582E 01	6.0%
0.96000004E 01	0.89882545E 01	6.8%
0.18000000E 01	0.19534564E 01	7.9%
0.18000000E 01	0.18636411E 01	3.4%
0.20000000E 01	0.18636411E 01	7.3%
0.14000000E 01	0.13255802E 01	5.6%
0.88999996E 01	0.80613689E 01	10.4%
0.60999999E 01	0.53044891E 01	15.0%
0.75999999E 01	0.73227139E 01	3.8%
0.73000002E 01	0.65865946E 01	10.8%
0.20900000E 02	0.20419994E 02	2.4%
0.40999999E 01	0.52132072E 01	21.4%
0.11000000E 02	0.10105749E 02	8.8%
0.22000000E 01	0.27635791E 01	20.4%
0.19000000E 02	0.19445553E 02	2.3%
0.55999999E 01	0.53958106E 01	3.8%
0.35000000E 01	0.32150342E 01	8.9%
0.24100000E 02	0.23268282E 02	3.6%
0.23000000E 01	0.31246638E 01	26.4%
0.51999998E 01	0.58530121E 01	11.2%
0.10800000E 02	0.10760256E 02	0.4%
0.40000000E 01	0.45753441E 01	12.6%
0.24000001E 01	0.26734068E 01	10.2%
0.10000000E 02	0.11041354E 02	9.4%
0.64000001E 01	0.60361700E 01	6.0%
0.27000000E 01	0.28537910E 01	5.4%
0.25999999E 01	0.24031284E 01	8.2%
0.11400000E 02	0.12263564E 02	7.0%
0.23000000E 01	0.26734068E 01	14.0%
0.13000000E 01	0.12360423E 01	5.2%
0.50999999E 01	0.54871712E 01	7.1%

0.13400000E 02	0.13874378E 02	3.0%
0.10700000E 02	0.10947616E 02	2.3%
0.33000000E 01	0.40301504E 01	18.1%
0.14500000E 02	0.13682129E 02	6.0%
0.16000000E 01	0.15047753E 01	6.3%
0.27000000E 01	0.27635791E 01	2.3%
0.12200000E 02	0.12169310E 02	0.3%
0.86000004E 01	0.85243168E 01	0.9%
0.16000000E 01	0.13255802E 01	20.7%
0.11200000E 02	0.11041354E 02	1.4%
0.46999998E 01	0.46663489E 01	0.7%
0.91000004E 01	0.91741076E 01	0.8%
0.13600000E 02	0.12546563E 02	8.4%
0.23000000E 01	0.23131146E 01	0.6%
0.30000000E 01	0.29440424E 01	1.9%
0.61999998E 01	0.61278081E 01	1.2%
0.16299999E 02	0.16642084E 02	2.1%
0.35000000E 01	0.33054442E 01	5.9%
0.19000000E 01	0.17738650E 01	7.1%
0.53000002E 01	0.53044891E 01	0.1%
0.12000000E 01	0.10570849E 01	13.5%
0.18000000E 01	0.17738650E 01	1.5%
0.34000001E 01	0.36674800E 01	7.3%
0.27000000E 01	0.26734068E 01	1.0%
0.20900000E 02	0.20419994E 02	2.4%
0.29000001E 01	0.27635791E 01	4.9%
0.22000000E 01	0.24931817E 01	11.8%
0.23000000E 01	0.21332064E 01	7.8%
0.20500000E 02	0.21398397E 02	4.2%
0.60999999E 01	0.56700125E 01	7.6%
0.15500000E 02	0.15587419E 02	0.6%
0.23000000E 01	0.25832744E 01	11.0%
0.13900000E 02	0.14632792E 02	5.0%
0.24200001E 02	0.24357386E 02	0.6%
0.70000000E 01	0.62194862E 01	12.5%
0.11200000E 02	0.10853915E 02	3.2%
0.49000001E 01	0.45753441E 01	7.1%
0.30999999E 01	0.32150342E 01	3.6%

199.-

COEFICIENTE #

CONTRIBUCION

200.-

1	2.736%
2	101.051%
3	1.685%

INSTITUTO DE A
INDUSTRIAL

ERROR	DENSIDAD	PROBABILIDAD
5.000	41.584 ✓	41.584*****
10.000	34.653 ✓	76.238*****
15.000	15.842 ✓	92.079*****
20.000	3.960 ✓	96.040*
25.000	2.970 ✓	99.010*
30.000	0.990 ✓	100.000*
35.000	0.000	100.000*
40.000	0.000	100.000*
45.000	0.000	100.000*
50.000	0.000	100.000*
55.000	0.000	100.000*
60.000	0.000	100.000*
65.000	0.000	100.000*
70.000	0.000	100.000*
75.000	0.000	100.000*
80.000	0.000	100.000*
85.000	0.000	100.000*
90.000	0.000	100.000*
95.000	0.000	100.000*
100.000	0.000	100.000*

Les rogamos disculpen las erratas que en el escrito final se han deslizado en la memoria titulada INVESTIGACION DEL ANALISIS DE ALGUNAS CARACTERISTICAS DEL AGUA POR LA TECNICA DE MEMBRANAS FILTRANTES

	<u>DICE</u>	<u>DEBE DECIR</u>
Pág.		
4	55	56
4	55	56
4	simples	samples
4	avence	avance
9	transtornos	trastornos
13	reción	relación
14	(repite la frase: filtración de grandes volúmenes en relación a su superficie; borrar una)	
14	tema	tela
15	ventajas	ventajas
15	manerjar	manejar
15	15o	150
16	que desprende	se desprenden
23	filas de	filas las
27	0,1N, en medio	0,01N, en medio
30	HAWGO4500	HAWGO4700
33	industria de	industria, de
38	cuadrículas	cuadriculadas
38	teflón de malla	teflón en malla
42	Esta medida supone que, cuando	Cuando
42	a partir	del orden
44	3 y 8 m.	3 y 8 μ m.
50	10 con	lo con
55	milílitros	mililitros
57	0,45 m.	0,45 μ m.
57	tabla que	tabla resultando los volúmenes que
58	250; 125; 50; 25	25,0; 12,5; 5,0; 2,5
63	peso de	peso medio de

	<u>DICE</u>	<u>DEBE DECIR</u>
Pág.		
64	secada	secaão
65	como	cómo
67	costura	costra
67	cuanta	cuenta
68	conicida	conocida
69	total la	total lo
69	efecto las	efecto, las
69	misma dato	misma, dato
86	que pueden	que se pueden
86	método utilizaremos	método, utilizaremos
109	algua	el agua
112	10,	10,4
113	que se entregó	que se entregó:
113	como	cómo
114	si es aplica	si se aplica
115	permanganato en medio ácido	permanganato en medio ácido:
115	con oxálico.	con oxálico
	Muchas sustancias	Técnica del dicromato: Muchas sustancias
116	pro membrana	por membrana
116	0,45 m.	0,45 μ m.
124	0,45 m.	0,45 μ m.
127	apartado III.7.2.	apartado III.7.
128	en a): disuelta D.B.O ₅	disuelta > D.B.O ₅
128	en b): disuelta D.B.O ₅	disuelta < D.B.O ₅
129	elaborador	elaborado
131	altura	anchura

Pág.

138 Tabla XX, la columna "Muestras estudiadas", queda de la siguiente manera:

Muestras estudiadas
Sólidos Sus. todas
Sol. en Sus. < 25 mg/l.
Sol. en Sus. < 10 mg/l.
DQO_a/DQO_d (dicr) todas
DQO_a/DQO_d (perm) todas
$DQO_a(per)/DQO_a(di)$ todas
$DQO_d(per)/DQO_d(di)$ todas
< 120mg/l de O_2 $(di)_a/(di)_d$
< 120 " $(per)_a/(per)_d$
< 120 " $(per)_a/(di)_a$
< 120 " $(per)_d/(di)_d$
> 120 " $(di)_a/(di)_d$
> 120 " $(per)_a/(per)_d$
> 120 " $(per)_a/(di)_a$
> 120 " $(per)_d/(di)_d$
DBO_{5a}/dis
$DBO_{5s.s.}/a$
$DBO_{5d}/s.s.$

	<u>DICE</u>	<u>DEBE DECIR</u>
Pág.		
151	absotos	absolutos
155	tabla XIV	tabla XXIV
162	que necesitada	que tan necesitada
166	{resultado	(resultado)
166	de método	del método
167	efectuadas	afectadas
168	éstan	estas
169	cuanta	cuenta
169	0,6 μ m. mg/l.	0,6 mg/l.
